Strasbourg 1974

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ALCENYL-2 ET ALKYLIDENE-2 NORBORNENES-5

par

JEAN-MICHEL DOLLE

Ingénieur - Chimiste E.S.C.M.

1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0012

THESE

présentée au

CENTRE UNIVERSITAIRE DU HAUT-RHIN

et à

L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

pour obtenir le titre de
docteur-ingénieur

par

JEAN-MICHEL DOLLE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ALCENYL-2 ET ALKYLIDENE-2 NORBORNENES-5

Soutenue le 26 Janvier 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	J. STREITH	Président
	J.P. FLEURY	
	J. GROSMANGIN	
	G. SOLLADIE	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

CENTRE UNIVERSITAIRE DU HAUT-RHIN

MULHOUSE

Président : P. TAGLANG

Vice-Présidents : C. HELLER
R. WEY

Secrétaire Général : Y. LEBLANC

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, MAITRES DE RECHERCHE
RESPONSABLES DES DOCTORATS ès-SCIENCES.

Professeurs :

P. TAGLANG	T	Physique
J.B. DONNET	TTP	Chimie Physique
R. WEY	TTP	Chimie
H. DANAN	PSC	Physique
G. SUTTER	TTP	Physique électronique
J. STREITH	PSC	Chimie
G. SCHIFFMANN	PSC	Mathématiques
J. FAURE	PSC	Chimie Physique
J. MARTINET	PSC	Mathématiques

Professeur Associé :

A. VOET	Chimie Physique

Maîtres de conférences et chargés d'enseignement :

Mme Chr. WINTER	Physique
Fr. SCHMITT	Physique
A. JAEGLE	Physique
A. KALT	Chimie Physique
R. LUTZ	Mathématiques

Professeurs et Maîtres de conférences en fonction à l'I.U.T. :

G. PERNY	T Physique appliquée
R. MANQUENOUILLE	M. de Confér. Mathématique appliquée
G. METZGER	M. de Confér. Electronique
B. LAVILLE SAINT MARTIN	M. de Confér. Physique appliquée
R. STEIN	M. de Confér. Physique électronique

Maîtres de recherche :

J. LAHAYE	M.R. Physicochimie Atomique et Ionique
B. SIFFERT	M.R. Cristallographie et Minéralogie.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

STRASBOURG

Président : Professeur G. OURISSON

Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT

Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ès-SCIENCES.

Doyens honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H. FORESTIER	Chimie générale
J. ROTHE	Physique du Globe
P. LACROUTE	Astronomie
J.H. VIVIEN	Zool. & Embryol. expérimentales
S. GORODETZKY	Physique gén. & Phys. nucl.
L. SACKMANN	Mécanique des Fluides
J. BYE	Chimie Physique
M. PEREY	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	Biologie générale
H. BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	Physique gén. & Physique corp.
G. MILLOT	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	Physique du Globe
H. SAUCIER	Minéralogie
R. ROHMER	Chimie minérale
A. GAGNIEU	Botanique
F. STUTINSKY	Physiologie générale
B. WURTZ	Chimie biologique
J. BRENET	Electrochimie
J.P. EBEL	Chimie biologique
G. OURISSON	Chimie
A. COCHE	Physique nucléaire
R. CERF	Physique générale
J. FRENKEL	Mathématiques
A. DELUZARCHE	Chimie

R. ARMBRUSTER	Physique
A. ROCHE	Physique du Globe
L. HIRTH	Microbiologie
A. FUCHS	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	Physique
P. MIALHE	Physiologie animale
D. MAGNAC	Physique
M. DAUNE	Biophysique
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire
D. BERNARD	Méthode mathémat. de la Phys.
E. DANIEL	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	Physique
G. REEB	Topologie
J. WUCHER	Physique
M. BRINI	Chimie
H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. FEDERLIN	Chimie
J.P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSONEGO	Physique théorique
C. WIPPLER	Physicochimie des Hts Polym. ind.
G. WEILL	Physique
A. CLAUSS	Chimie
E. FOLLENIUS	Zoologie
J. LUCAS	Géologie
J.J. THIEBOLD	Biologie animale
G. GLAESER	Mathématiques
J.H. WEIL	Chimie biologique
X. FERNIQUE	Mathématiques
F. GAUTIER	Physique
V. AVANISSIAN	Analyse supérieure
F. LACROUTE	Biologie végétale
J.P. EBERHART	Minéralogie
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
F. BECKER	Physique mathématique
Fr. SCHALLER	Biologie générale
Fr. GAULT	Chimie organique
M. GOUNOT	Botanique
J. DEHAND	Chimie minérale
C. GODBILLON	Mathématiques
J. ROUX	Botanique
R. VOLTZ	Physique théorique
A. MICHARD	Géologie
J.J. RIEHL	Chimie
R. GERARD	Mathématiques
M. DAIRE	Chimie phys.ind. et Sc. des Matér.
G. DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P. JOUANOLOU	Mathématiques

Professeurs associés :

A. BANDERET	E.A.H.P.
H. HAKEN	Physique
L. LEITE-LOPEZ	Physique
M. HERRERA	Mathématiques
R. MILNE	Microbiologie

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement :

Cl. DELLACHERIE	Mathématiques
M. GROSMANN	Physique
Ph. ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph. RICHARD	Physiologie animale
G. SOLLADIE	Chimie Organique
P. BENVENISTE	Physiologie végétale
C. SCHOELLER	Mathématiques
J. FARAUT	Mathématiques
J.P. RAMIS	Mathématiques Générales
R. FEIDT	Mécanique des Fluides
D. VIAUD	Mathématiques
R. KIRSCH	Zoologie
J. SOMMER	Chimie Appliquée
A. HINSCHBERGER	Chimie Physique
J. BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M. LEROY	Chimie
C. PESKINE	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint :

J. SITTLER	Géologie

Maîtres de Conférences associés :

P. FELLNER	Biochimie
St. RALLIS	Mathématiques
R. SMYTHE	Chimie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T. Strasbourg

Ch. TANIELLIAN	Chimie
M. GROSS	Chimie

Directeurs et Maîtres de Recherche :

P. BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P. DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A. KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A. KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J. MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A. MEYER	DR	Physique
J. MEYER	DR	Botanique
S. NIKITINE	DR	Physique
A. PETROVIC	DR	Médecine
P. REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A. SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R. WEIL	DR	Minéralogie

F. BECK	MR	Physique nucléaire
J.F. BIELLMANN	MR	Chimie
M. BONHOMME	MR	Géologie
H. BRAUN	MR	Phys. corpusculaire
M. CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P. COFFIN	MR	Phys. nucléaire et corp.
A. CORET	MR	Physique
M. CROISSIAUX	MR	Physique nucléaire
J. DOUBINGER	MR	Géologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
E. FRANTA	MR	Physicochimie mol.
J.M. FRIEDT	MR	Physicochimie atom. et ion.
A. FRIDMANN	MR	Physique Corpusculaire
J.B. GRUN	MR	Physique
G. KAUFFMANN	MR	Chimie
A. LLORET	MR	Physique Corpusculaire
C. MIALHE	MR	Physiologie
Th. MULLER	MR	Physique
G. MUNSCHY	MR	Physique
M. NAUCIEL BLOCH	MR	Physique des Solides
M. PATY	MR	Physique Corpusculaire
R. PFIRSCH	MR	Botanique
A. PORTE	MR	Physiologie
J. POUYET	MR	Biophysique
J. RINGEISEN	MR	Physique
F. SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
P. SIFFERT	MR	Phys. rayon et Electron. nucl.
Cl. SITTLER	MR	Géologie
M. SUFFERT	MR	Basses Energies
R. VAROQUI	MR	Physicoch. macromolécul.
A. VEILLARD	MR	Chimie
A. WAKSMAN	MR	Biochimie
G. WALTER	MR	Phys. rayon et Electron. nucl.
J.P. WENIGER	MR	Zoologie
J. WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R. WOLFF	MR	Chimie
R. ZANA	MR	Physicoch. macromolécul.

A MARIE-CLAIRE

A MES PARENTS

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Jean-Pierre FLEURY

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1970 à 1973 au laboratoire de Chimie Organique Générale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Qu'il me soit tout d'abord permis d'exprimer à mon Maître, Monsieur le Professeur Jean-Pierre FLEURY, mes sentiments de vive reconnaissance pour l'intérêt constant et la grande sollicitude avec lesquels il a toujours guidé mes recherches.

Je tiens ici à exprimer toute ma gratitude à la COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE dont l'appui matériel a rendu possible l'accomplissement de ce travail. Je remercie tout particulièrement Messieurs GISLON et GROSMANGIN pour l'intérêt bienveillant qu'ils m'ont toujours témoigné.

Je me dois de remercier également Messieurs WEISANG, TOURRE et BIEDERMANN du Centre de Recherches de Normandie de la Compagnie Française de Raffinage pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée.

Je ne saurais manquer de rendre hommage à mes anciens Professeurs auxquels je dois ma formation scientifique.

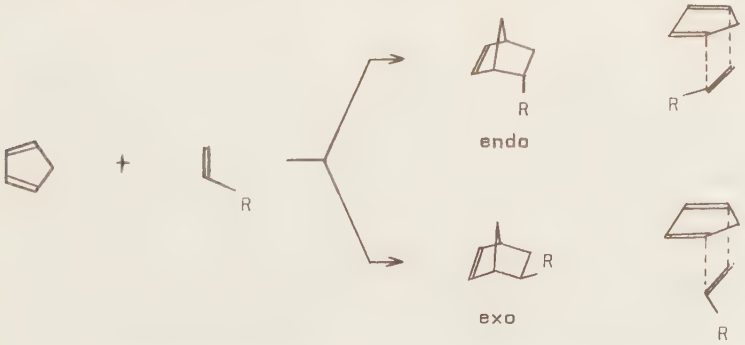
Je voudrais enfin remercier tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, en particulier Monsieur N. PEROL pour la détermination des spectres de RMN et Madame M. SANNER pour sa patiente et soigneuse mise en page, ainsi que mes amis du laboratoire de Monsieur le Professeur J.P. FLEURY.

INTRODUCTION

La réaction de Diels Alder ou encore "synthèse diénique", connue depuis 1885 (1) consiste à faire réagir un diène A sur un philodiène B pour former un cycle à 6 atomes C, conformément à la réaction suivante.

A B C

De nombreux travaux ont décrit ce type de réaction, les diènes A utilisés pouvant être cycliques ou non (2). Le dérivé C étant obtenu par l'intermédiaire d'un complexe par transfert de charge, la cycloaddition sera en général d'autant plus facile que la double liaison du philodiène B sera appauvrie en électrons. Lorsque le diène A utilisé est le cyclopentadiène, la réaction de Diels Alder conduit à des dérivés bicycliques, les norbornènes. Dans ce cas, on obtient deux isomères, l'un endo, l'autre exo correspondant aux deux positions, dans l'état de transition, du philodiène par rapport au diène.



Le rapport des quantités d'isomères présents peut varier

selon la nature du substituant R, la température, le temps de réaction, la nature du solvant.

Cette orientation a fait l'objet de nombreuses études (3), la plupart concernant des philodiènes substitués par un reste R comprenant un atome de carbone lié à un ou plusieurs hétéroatomes (ex. : R = CN, COOR, CHO). Par contre, très peu de travaux ont paru sur les rapports d'isomères endo et exo obtenus par réaction de Diels Alder entre le cyclopentadiène et un philodiène porteur d'une chaîne hydrocarbonée. Certes, l'effet d'orientation préférentielle d'un substituant méthyle en position endo est connue (4) ; par contre, aucune publication à notre connaissance ne mentionne l'orientation induite par un reste vinylique lors de l'addition entre le cyclopentadiène et des diènes (ex. : isoprène, butadiène), ceci étant dû vraisemblablement à la difficulté de séparation des isomères endo et exo formés.

Par ailleurs, les alcényl-2 norbornènes-5 1 atteints par cette voie, et en particulier le vinyl-2 norbornène-5 1 (R=H) peuvent conduire à des alkylidène-2 norbornènes-5 2 par réaction d'isomérisation à l'aide de catalyseurs appropriés (métaux alcalins entre autres) (5,6,7).

1 2

Les alkylidène-2 norbornènes-5 et plus particulièrement l'éthylidène-2 norbornène-5 2 (R=H) constituent des Diènes très intéressants pour leurs applications industrielles puisqu'entrant dans la fabrication de copolymères spéciaux, les EPDM (Ethylène, Propylène, Diène, Monomère). Lorsque le "Diène" est l'éthylidène-2 norbornène-5 2 (R=H), ces copolymères comportent après copolymérisation des doubles liaisons résiduelles, ceci provenant de la réactivité différente des deux doubles liaisons du dérivé 2. Après vulcanisation, les caoutchoucs ainsi préparés présentent de très intéressantes propriétés mécaniques et chimiques (8).

Les alcényl-2 norbornènes-5 et les alkylidène-2 norbornènes-5 sont essentiellement connus par des brevets.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à quelques aspects préparatifs et structuraux peu connus de ces systèmes.

Dans un premier chapitre, nous nous occuperons de la synthèse univoque de vinyl-2 norbornène-5 (endo ou exo) ainsi que de leurs caractérisations par méthodes spectrales (résonance magnétique nucléaire) ou analytiques (chromatographie en phase gazeuse).

Le deuxième chapitre est consacré aux possibilités d'accès directs à des alcényl-2 norbornènes-5 par synthèse diénique.

Le troisième chapitre enfin est consacré à la synthèse d'alkylidène-2 norbornène-5 par des voies autres que l'isomérisation sur catalyseurs.

CHAPITRE I

SYNTHESE UNIVOQUE DE VINYL-2 NORBORNENE-5

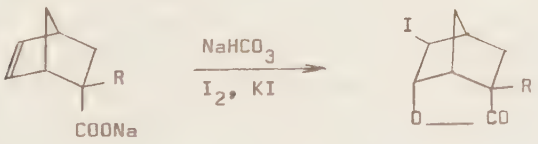
ETUDE STRUCTURALE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

1. GENERALITES

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la réaction de Diels Alder entre le cyclopentadiène et un philodiène substitué conduit à la formation de deux isomères, l'un endo, l'autre exo. Des méthodes physiques et chimiques permettent de déterminer la structure de ces isomères.

Parmi les méthodes chimiques, la plus utilisée pour prouver la position endo d'un acide carboxylique-2 norbornène-5 est la formation d'une lactone par l'intermédiaire d'acides forts ou d'halogènes ; cette cyclisation interne est stériquement impossible dans le cas de l'isomère exo. Cependant, en milieu acide, les réactifs utilisés peuvent donner lieu à des réarrangements (9,10,11).

L'iodolactonisation par contre étant une méthode plus douce permet d'arriver à des résultats identiques en évitant les inconvénients précédents (12,13).

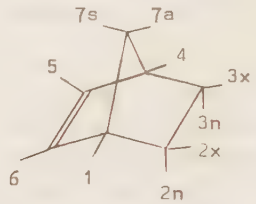


Les méthodes physiques sont beaucoup plus générales ; ainsi l'infra-rouge (14) et plus récemment la résonance magnétique nucléaire (15,16) ont permis d'élucider la structure d'isomères endo et exo.

Dans le cas de norbornène substitué par une chaîne hydrocarbonée, seule la résonance magnétique nucléaire permet de déterminer la structure des deux isomères endo et exo. Dans le prochain paragraphe, nous examinerons les indications fournies par la littérature à ce sujet. Quant aux quantités respectives d'isomères présents, elles peuvent être la plupart du temps déterminées par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire. Cette technique particulièrement efficace est nécessaire dans le cas d'isomères endo et exo alkyl-2 ou alcényl-2 norbornène-5 qui ont des propriétés physiques presque identiques.

2. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE SYSTEMES NORBORNENIQUES

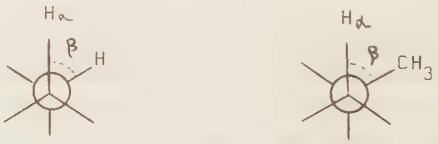
Dans ce qui va suivre, les positions des carbones et des protons du cycle norbornénique substitué sont numérotées en accord avec la nomenclature IUPAC pour les systèmes bicycliques et représentées dans le schéma suivant :



L'indice x est affecté aux protons en position exo et l'indice n aux protons en position endo.

La structure rigide des systèmes norbornéniques a conduit de nombreux chercheurs à une étude poussée de ces dérivés. Les premiers travaux ont consisté à vérifier pour de tels systèmes la relation de Karplus entre les constantes de couplage et les angles dièdres (17,18). Des études plus récentes ont montré qu'il y avait une relation linéaire entre les constantes de couplage et les déplacements chimiques, ceci en fonction de l'électronégativité des substituants (19,20).

Pretsch et collaborateurs (21) ont de leur côté étudié de façon systématique la variation $\Delta\nu$ de déplacements chimiques d'un proton H_α lorsque l'on passe d'une structure (a) à une structure (b)

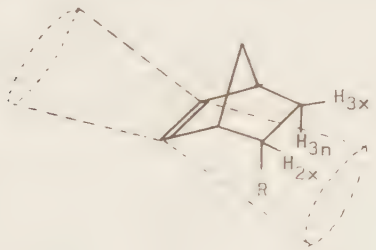


(a) (b)

$\Delta\nu$ est négatif (blindage) si l'angle dièdre β est nul, et positif (déblindage) si l'angle dièdre β est différent de zéro. Ainsi dans l'endo méthyl-2 norbornène-5, le proton H_{3x}

est déplacé vers les champs faibles et H_{3n} vers les champs forts ceci par rapport au norbornène non substitué.

Fraser (22) a étudié l'influence de l'anisotropie magnétique de la double liaison du dérivé bicyclique sur les déplacements chimiques de certains protons. Ainsi les protons en position exo se trouvant approximativement dans le plan de la double liaison seront déplacés vers les champs faibles alors que les protons endo situés hors de ce plan seront déplacés vers les champs forts ; ceci est dû à la position du cône de blindage de la double liaison du cycle comme le montre le schéma suivant :



Dans le cas de norbornène endo substitué par des chaînes hydrocarbonées, le proton H_{3n} sera donc déplacé vers les champs forts ; à l'effet d'anisotropie de la double liaison s'ajoute l'effet du substituant R en endo décrit par Pretsch et collaborateurs ; ce phénomène permet donc de distinguer entre eux les isomères endo et exo, et en plus de les doser par intégration.

L'allure générale du spectre des protons vinyliques de norbornènes monosubstitués en position 2 (R = C_nH_{2n+1}, COOR, COR) donne aussi de précieux renseignements sur la position endo ou exo d'un substituant. On s'attend à priori à observer la partie AB d'un spectre de type ABXY (protons vinyliques H_5 et H_6 + protons têtes de pont H_1 et H_4).

Lorsque le substituant R est en position endo, on observe bien la partie AB d'un tel système, c'est-à-dire deux doublets dont chacune des lignes est dédoublée par couplage AX respectivement BY.

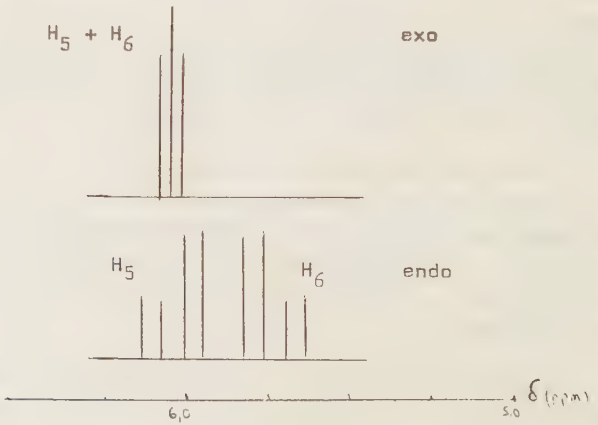
Par contre, lorsque le substituant R est en position exo, on obtient un spectre d'une allure particulière ; les pseudo triplets ou quadruplets observés dans les norbornènes exo substitués font partie des spectres d'une "simplicité décevante" ; ce qualificatif est appliqué à des systèmes fortement couplés qui contiennent moins de raies qu'il n'est théoriquement prévu. Abraham et Bernstein (23) ont montré que des systèmes analogues peuvent conduire à de tels spectres si la relation suivante est vérifiée

$$\frac{J_{4,5} - J_{4,6}}{J_{5,6} - J_{4,1}} \ll 0,3$$

Pour des substituants alkyl, alcényl, carboxy, les constantes de couplage valent respectivement en moyenne :

$J_{4,5} = 3Hz$, $J_{4,6} = 1Hz$, $J_{5,6} = 6Hz$, $J_{1,4} = 0Hz$; le rapport ci-dessus est alors égal à 0,33.

Dans le schéma 1 nous donnons l'allure générale du spectre des protons vinyliques pour un carboxyméthyl-2 norbornène-5.

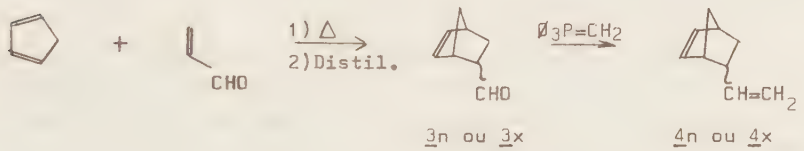


Ce schéma montre donc clairement que l'on peut distinguer facilement l'isomère endo et l'isomère exo ; d'autre part, par

intégration, on peut déterminer les pourcentages d'isomères présents dans le mélange.

3. PREPARATION DE VINYL-2 NORBORNENE-5 ENDO OU EXO PAR LA SYNTHESE DE WITTIG

Les vinyl-2 norbornènes-5 exo et endo, obtenus par synthèse de Diels Alder entre le cyclopentadiène et le butadiène n'étant séparables ni par distillation, ni par chromatographie en phase gazeuse préparative, nous avons accédé à ces deux isomères par une réaction de Wittig sur les formyl-2 norbornènes-5 endo et exo. Ces deux isomères peuvent en effet être séparés par distillation à partir du mélange obtenu par réaction de Diels Alder entre le cyclopentadiène et l'acroléine.



3n ou 3x 4n ou 4x

Les deux isomères 3n/3x se trouvent dans les proportions 78/22 (24).

Si le principe de la réaction est simple, il faut néanmoins souligner la difficulté de séparation des deux adduits 3n et 3x ainsi que les faibles rendements obtenus par la réaction de Wittig. Néanmoins, cette méthode permet de préparer sélectivement les endo ou exo vinyl-2 norbornène-5 ; en effet, on ne constate aucune isomérisation de formyl-2 norbornènes-5 au cours de la réaction de Wittig. La pureté des vinyl-2 norbornènes-5 endo et exo peut être contrôlée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

4. ETUDES DES SPECTRES RMN DES ENDO ET EXO VINYL-2 NORBORNENES-5

Les spectres de RMN ont été interprétés à l'aide de la

double résonance, ceci en se basant sur la connaissance des déplacements chimiques et de l'ordre de grandeur des constantes de couplage des dérivés connus du norbornène (25). Dans le tableau I, nous donnons les déplacements chimiques ainsi que l'ordre de grandeur des principales constantes de couplage observées.

En utilisant les notions résumées dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons étudier l'influence d'une double liaison sur les déplacements chimiques des différents protons du cycle norbornénique.

Protons H_{3x} et H_{3n}

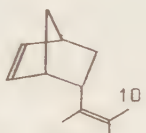
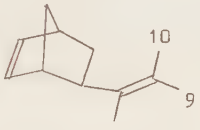
On constate que l'hypothèse de blindage de Pretsch pour des groupements méthyles peut aisément être extrapolée à un groupement vinylique ; le proton H_{3n} de l'isomère 4n apparaît à champ très fort ($\delta H_{3n} = 48Hz$).

Dans l'isomère 4x, le proton H_{3x} subit deux effets contraires, d'une part un déblindage dû à l'anisotropie de la double liaison cyclique, d'autre part, un blindage par le reste vinyl exocyclique (angle dièdre $\beta = 0$) ; c'est pourquoi les protons H_{3x} et H_{3n} apparaissent à des champs pratiquement identiques et différents du proton H_{3n} de l'isomère 4n.

Dans le tableau II, est mise en évidence l'évolution des déplacements chimiques des protons H_{3n} et H_{3x} lorsque l'on passe du norbornane au norbornène, puis à l'endo méthyl-2 norbornènes-5, enfin aux deux isomères vinyl-2 norbornène-5.

TABLEAU I

Déplacements chimiques d'endo et d'exo vinyl-2 norbornène-5
(δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

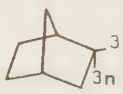
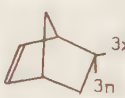
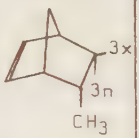
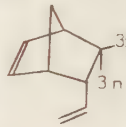
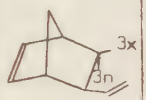
	 4n	 4x
H_1	167	158
H_{2n}	-	122
H_{2x}	156	-
H_{3n}	48	76-82
H_{3x}	114	76-82
H_4	167	170
H_5	365	366
H_6	351	366
H_{7a}	68-76	76-82
H_{7s}	68-76	76-82
H_8	325	342
H_9	288	288
H_{10}	291	291

Ordre de grandeur des constantes de couplages en Hertz

- Protons : $J_{3x,3n} = 12$
- Protons vicinaux: $J_{1,2x} = J_{3x4} = 4$; $J_{5,6} = 5$
  $J_{2x,3x} = 9$; $J_{8,9} = 9$
  $J_{2x,3n} = 2$; $J_{8,10} = 16$
  $J_{2n,3n} = 5$; $J_{8,2x} = J_{8,2n} = 7$
  $J_{4,5} = J_{1,6} = 3$

TABLEAU II

Déplacements chimiques des protons H_{3n} et H_{3x}
(référence interne TMS, solvant $CDCl_3$, appareil à 60MHz)

	 5	 6	 7	 4n	 4x
H_{3n}	71 (21)	58 (21)	25 (21)	48	76-82
H_{3x}	88 (21)	98 (21)	110 (21)	114	76-82

Le tableau II illustre bien d'une part l'influence de l'anisotropie de la double liaison cyclique (passage du dérivé 5 à 6), d'autre part, le blindage dû au groupement méthyle en endo dans le dérivé 7 ; ce blindage est moins accentué dans le cas d'un reste vinyl (dérivé 4n).

Protons vinyliques H_5 et H_6

Pour l'isomère endo 4n, on constate bien que l'on a les deux doubles doublets alors que pour l'isomère exo, on obtient un spectre d'une simplicité décevante. Il est donc possible de distinguer et de doser les isomères endo et exo présents dans un mélange par simple intégration des protons vinyliques. Pour l'isomère endo 4n, il n'est pas possible de distinguer les protons H_5 et H_6 entre eux par expérience de découplage.

Pour l'attribution des protons H_5 et H_6 de l'isomère 4n, nous avons été amenés à faire l'hypothèse suivante : un substituant endo blinde le proton H_6 sans affecter le proton H_5 ; pour l'isomère exo par contre, le substituant n'a aucune

influence sur le déplacement chimique des protons H_5 et H_6 ; ces protons apparaissent à même déplacement chimique que le proton H_5 de l'isomère endo.

On trouve dans la littérature des données concernant le carbométhoxy-2 norbornène-5 (26) pour lequel les auteurs ont inversé dans leur publication l'attribution H_5 - H_6 et le carboéthoxy-2 norbornène-5 pour lequel l'attribution H_5 - H_6 n'a pas été faite (19).

Nous avons par conséquent repréparé ces deux dérivés endo ainsi que d'autres dérivés analogues et reconsidéré la position H_5 - H_6 par des expériences de découplage de spin. Les différents isomères endo ont été isolés par chromatographie en phase gazeuse préparative à partir du mélange d'isomères endo et exo obtenu par synthèse de Diels Alder.

Dans le tableau III, nous donnons les déplacements chimiques des différents protons du cycle ; entre parenthèses se trouvent les déplacements chimiques donnés par la littérature.

Ce tableau montre bien qu'un substituant en position endo blinde le proton H_6 ; les valeurs publiées par Davis et Van Auken proviennent probablement d'une erreur typographique.

On constate d'autre part que l'allongement de la chaîne hydrocarbonée du groupement ester a peu d'influence sur les déplacements chimiques des différents protons du cycle.

TABLEAU III

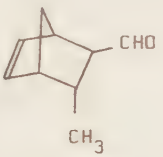
Déplacements chimiques de norbornènes monosubstitués
(δ en Hertz, référence interne TMS, solvant CCl_4)

R	$COOCH_3$		$COOC_2H_5$		$COOC_4H_9$	CHO	
H_1	186	(188)*	185	(189)**	185	191	(192)**
H_{2x}	173	(174)*	169	(171)**	168	170	(176)**
H_{3n}	78	(78)*	78		70-90	76-88	
H_{3x}	112	(112)*	110	(110)**	110	113	(112)**
H_4	171	(172)*	169	(171)**	168	175	(174,5)**
H_5	366	(353)*	360	(360)**	361	366	(364)**
H_6	352	(366)*	345		344	352	
H_{7a-7s}	78-83	(78,83)*	78-85		70-90	76-88	

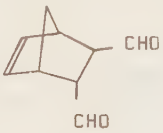
* valeurs indiquées par Davis et Van Auken (26)

** valeurs indiquées par P. Lazlo et P.V.R. Schleyer (19)

Signalons enfin que le blindage du proton H_6 dans un endo dérivé n'est valable que pour des norbornènes monosubstitués ; pour des dérivés 2,3 disubstitués comme l'endo méthyl-2 formyl-3 norbornène-5 8a et le trans-diformyl-2,3 norbornène-5 8b, que nous avons préparés, les spectres obtenus sont complexes et il n'est plus possible de distinguer ces deux protons par RMN.



8a



8b

L'hypothèse de travail utilisée pour l'endo vinyl-2 norbornène-5 semble donc parfaitement justifiée et même extrapolable à des types de substituants très différents.

Les raisons du blindage du proton H_6 ne semblent pour l'instant pas très claires, comme d'ailleurs les raisons du blindage par un reste méthyle dans les hypothèses de Pretsch.

5. CONCLUSION

La réaction de Wittig permet donc d'accéder aux deux isomères endo et exo vinyl-2 norbornènes-5 ; les spectres RMN ainsi que la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire permettent de distinguer chacun des deux isomères. Ces résultats nous seront utiles dans le prochain chapitre où nous étudierons l'accès direct aux vinyl-2 norbornènes-5 par synthèse de Diels Alder et l'orientation endo/exo de cette cycloaddition.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. METHODES GENERALES

Les techniques d'analyse et d'identification mentionnées dans le présent travail ont été mises en oeuvre dans les conditions suivantes :

- Distillation fractionnée

Nous avons opéré sur une colonne Büchi à bande tournante , équivalente à 30 plateaux théoriques, ou sur une colonne Fischer à enroulement hélicoïdal équivalente à 30 plateaux théoriques ("Spaltrohrkolonne").

- Chromatographie en phase gazeuse

a) Préparative

La séparation des isomères endo/exo-COOR a été réalisée à l'aide d'un appareil Aerograph Autoprep A700 ; la colonne utilisée (longueur = 3m, diamètre intérieur 3/8") était remplie de chromosorb WHMDS 80/100 imprégné de Polyéthylène glycol succinate à 10% ; le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène.

b) Analytique

Pour les vinyl-2 norbornènes-5, nous avons utilisé une colonne capillaire de 100m de long (diamètre intérieur 0,5mm). Nous avons fabriqué cette colonne par la méthode du déplacement d'un film liquide sous pression, décrite dans l'ouvrage de Tranchant (27) ; la phase déposée sur les parois de la colonne est de l'Apiezon L préalablement purifié sur une colonne de silice. Cette colonne capillaire est montée sur un appareil Girdel 75 FD muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un diviseur d'entrée spécial pour colonne capillaire ; le gaz vecteur utilisé est l'azote.

Pour les autres dérivés, nous avons utilisé une colonne analytique (longueur 3m, diamètre intérieur 1/8") remplie de chromosorb WHMDS 80/100 imprègnée de polyéthylène glycol succinate ou de carbowax 20M à 10%. Ces colonnes étaient montées sur un appareil ICG12 d'Intersmat à catharomètre ; le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène.

- Résonance magnétique nucléaire

Les spectres ont été déterminés soit avec un appareil Varian A60, soit avec un appareil Varian T60 muni d'un découpleur de spins.

2. ACCES AU VINYL-2 NORBORNENE-5 PAR SYNTHESE DE WITTIG A PARTIR DES FORMYL-2 NORBORNENES-5 ENDO OU EXO

a) Formyl-2 norbornène-5 : 3n et 3x

Cette préparation, décrite dans la littérature (28, 29) consiste à faire réagir de l'acroléine sur du cyclopentadiène.

Dans un ballon de 250cm^3 muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 30cm^3 d'éther qui joue essentiellement le rôle de volant thermique et 17g (0,3 mole) d'acroléine. On introduit lentement 20g (0,3 mole) de cyclopentadiène fraîchement distillé, car la réaction est exothermique. L'addition de cyclopentadiène étant terminée on laisse 1 heure sous agitation puis on évapore l'éther et on distille le mélange endo et exo formyl-2 norbornène-5.

Eb_{20} = 70-72°C

Rendement 90%/acroléine

Pourcentage endo/exo : 78/22

Les deux isomères 3n et 3x sont séparés par distillation sur la colonne Büchi ; les caractéristiques des deux isomères obtenus sont les suivantes :

Exo formyl-2 norbornène-5 : 3x

Eb_{20} = 67°C

n_{20}^{D} = 1,4891

Endo formyl-2 norbornène-5 : 3n

Eb_{20} = 72°C

n_{20}^{D} = 1,4923

b) Vinyl-2 norbornène-5 : 4n ou 4x

- Préparation du réactif de Wittig

27g de triphénylphosphine sont dissous dans 30cm^3 de benzène sec, puis placés dans un autoclave ; après addition de 16g de bromure de méthyle précédemment condensé à une température de -60°C, on laisse réagir pendant deux jours dans l'autoclave fermé à température ambiante ; après réaction, on filtre et on lave le solide blanc obtenu à l'aide de 100cm^3 de benzène sec et chaud ; après évaporation du benzène restant, on récupère un solide incolore.

pF = 230°C (Lit. 30 : 232-233°C)
Rendement 90%/triphénylphosphine engagée.

- Condensation sur l'exo (endo) formyl-2 norbornène-5

Dans un ballon à cinq cols muni d'un réfrigérant, d'un agitateur, d'une entrée d'azote et d'une ampoule à brome, on place 30cm^3 d'une solution de butyl lithium à 20% dans l'hexane avec environ 50cm^3 d'éther sec. On ajoute alors très lentement 28g de bromure de triphénylméthyl phosphonium. On obtient une solution brun foncé qu'on laisse agiter pendant 4 heures à température ambiante. Puis on ajoute 8g d'endo (ou d'exo) formyl-2 norbornène-5 dissous dans 20cm^3 d'éther sec ; dès la première goutte, il y a formation d'un précipité d'oxyde de triphénylphosphine ($Ø_3PO$) ; on laisse alors réagir à reflux pendant une nuit.

La solution éthérée ainsi obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à neutralité de la solution aqueuse, puis sèchée sur driérite, enfin distillée avec précautions sur une colonne Fischer ; en effet, les vinyl-2 norbornènes-5 sont facilement entraînables par l'éther si l'on distille trop rapidement. On récupère, après passage de l'éther l'endo (ou l'exo) vinyl-2 norbornène-5 (Rendement 8%/formyl-2 norbornène-5 engagé).

Caractéristiques des produits

4n

4x

	4n		4x	
Eb_{35}	53°C		53°C	
n_{20}^{D}	1,4812		1,4769	
Analyse C_9H_{12}	C	H	C	H
Calculé	90,0	10,0	90,0	10,0
Trouvé	90,1	10,0	90,0	9,8

3. CONDENSATION DE DIELS ALDER ENTRE LE CYCLOPENTADIENE ET LES ESTERS ACRYLIQUES

Condensation

A 0,05 mole de cyclopentadiène fraîchement distillé dissous dans 10cm^3 d'éther, on ajoute goutte à goutte 0,05 mole d'ester acrylique ; on laisse réagir sous agitation pendant 4 heures ; puis après élimination de l'éther, du cyclopentadiène et de l'ester acrylique restant, on récupère l'adduit par distillation. L'isomère endo est alors isolé par chromatographie en phase gazeuse préparative.

Les caractéristiques physiques des mélanges endo/exo sont données dans la littérature (31).

4. PREPARATION DE NORBORNENES DISUBSTITUES

a) Endo méthyl-2 formyl-3 norbornène-5

La préparation de cet isomère sera mentionnée à la fin du 3e chapitre de ce travail.

b) Trans diformyl-2,3 norbornène-5 8b

Dans un ballon à trois cols, on mélange 200cm^3 d'acide acétique 40% et 65g de diméthoxy-2,5 dihydro-2,5 furane. On laisse réagir à 40-45°C pendant une nuit sous agitation. Après élimination de l'acide acétique, on distille le mélange restant (aldéhyde maléique et fumarique) ; on ajoute un peu d'éther et on refroidit à -80°C ; l'aldéhyde fumarique précipite sous forme d'aiguilles incolores - (Rendement 30%).

A 10g d'aldéhyde fumarique dissous dans 30cm^3 d'éther, on ajoute lentement 10g de cyclopentadiène fraîchement distillé. Après 1 heure de réaction au reflux, on laisse reposer à température ambiante pendant 1 nuit. On distille alors le mélange réactionnel ; après passage d'éther et de cyclopentadiène restant , on récupère 10g d'adduit 8b (Rendement 77% par rapport à l'aldéhyde fumarique).

Caractéristiques du produit

Eb_{15} = 122-123°C (Lit. 32 : Eb_{12} = 118-119°C)

n_D^{20} = 1,5048.

CHAPITRE II

SYNTHESE DIENIQUE D'ALCENYL-2 NORBORNENE-5

La voie d'accès usuelle aux alcényl-2 norbornènes-5 est la condensation de Diels Alder entre le cyclopentadiène et un diène. Cette réaction a été décrite pour un certain nombres de diènes et de triènes, principalement dans des brevets (33 à 45). Pourtant aucune publication ne mentionne les proportions relatives des deux isomères formés. Ce sont A.F. Platé et N.A. Belikowa (46) qui les premiers ont montré qu'on obtenait 77% d'isomère endo par réaction entre le cyclopentadiène et le propène. Ces mêmes auteurs ont effectué la condensation entre le cyclopentadiène et le butadiène (ou l'isoprène) sans mentionner la présence des deux isomères endo et exo (47,48). Il ressort de l'examen de ces sources bibliographiques que la réaction entre le cyclopentadiène et des diènes est incomplètement décrite.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la cycloaddition du cyclopentadiène sur l'isoprène et le butadiène, en essayant de préciser les bilans réactionnels et la proportion des isomères endo et exo. Un certain nombre d'autres cycloadditions avec des partenaires différents nous permettront d'aborder le problème de la règle d'endo orientation d'Alder pour ces systèmes diéniques.

1. CYCLOADDITION DE DIENES CONJUGUES SUR LE CYCLOPENTADIENE

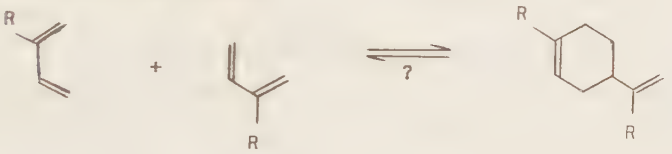
La réaction de Diels Alder entre un diène conjugué et le cyclopentadiène n'est à priori pas favorisée, puisqu'elle met en oeuvre un philodiène qui n'est pas désactivé ; lorsque l'une des doubles liaisons du diène est substituée par un reste alkyle, la réaction est encore moins favorable que dans le cas du butadiène et c'est la double liaison non substituée qui agit comme diénophile. Lorsque les deux doubles liaisons d'un diène conjugué sont substituées par des restes alkyles, la cycloaddition devient même impossible.

D'autre part, différentes réactions thermiques peuvent intervenir lorsque l'on chauffe un mélange de cyclopentadiène et de diène 1,3 monosubstitué par un reste alkyle.

a) Dimérisation du cyclopentadiène

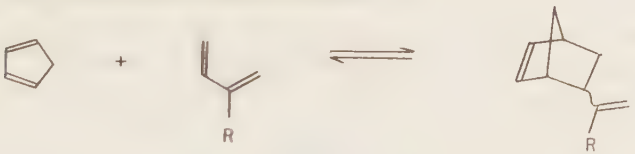
9 (endo + exo)

b) Dimérisation du diène



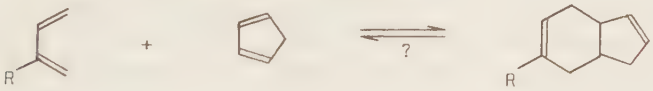
10 (cis + trans)

c) Formation de l'adduit recherché



11 (endo + exo)

d) Formation d'alkyltétrahydroindène



12

e) Formation de télomères du cyclopentadiène et du diène (trimères, tétramères, etc..)

Certaines de ces réactions sont réversibles (a, c) alors que la formation de télomères ne l'est certainement pas ; pour les réactions b) et d), la réversibilité parait incertaine. Dans ces conditions, la température de réaction joue un rôle prédominant : aux hautes températures, on trouve les produits thermodynamiques les plus stables. Le temps de réaction et un excès de diène (ou de cyclopentadiène) peuvent également avoir une influence.

Nous allons étudier l'influence de ces différents paramètres lors de la réaction entre le cyclopentadiène et l'isoprène ou le butadiène.

Les constantes physiques de ces différents produits sont souvent très voisines et leur séparation nécéssite l'utilisation de colonnes de distillation très efficaces ou de la chromatographie en phase gazeuse préparative.

A) Influence de la température sur le bilan réactionnel

Dans le tableau IV, nous résumons les résultats de la réaction cyclopentadiène/isoprène en fonction de la température.

Les quantités d'isoprène non réagi et de télomères ont été déterminées après distillation du mélange réactionnel ; par télomères, on entend les résidus de distillation. Les quantités de produits 9, 10, 11, 12, ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse sur le distillat, ces produits ayant des points d'ébullition relativement voisins.

On constate que le taux de transformation en adduit 11 ($R = CH_3$) est très modeste. Il y a intérêt à travailler à une température voisine de 105°C, une élévation supplémentaire de la température n'améliore pas sensiblement le rendement en norbornène 11, mais provoque une formation importante de télomères inutilisables.

B) Influence du temps de réaction sur le bilan réactionnel

Aux températures relativement faibles (> 100°C), nous avons constaté que le temps de réaction n'avait qu'une faible influence sur le bilan réactionnel ; par contre à des températures plus élevées (100 à 150°C) une augmentation du temps de réaction provoque une augmentation notable de la quantité de télomères formés. D'autre part, à partir de 130°C et pour des réactions relativement longues, on tend à diminuer le rendement en norbornène 11 ($R = H$), par suite de la réversibilité de la réaction c). Ainsi donc, si on veut travailler à température plus élevée, il faut diminuer le temps de réaction.

TABLEAU IV

Condensation cyclopentadiène - isoprène
mélange initial 1/1 en poids - durée de réaction 2 heures.

Température		90	105	120	140
Produits réactionnels					
Isoprène non réagi	*	94	82	50	22
9	**	90	80	68	60
10 (R=CH_3)	*	0,56	1,8	2,0	2,4
11 (R=CH_3)	**	3,5	5,3	5,2	5,5
12 (R=CH_3)	**	0,5	1,1	1,8	2,1
Télomères	***	3	10,6	32,4	51,0

TABLEAU V

Condensation cyclopentadiène - isoprène
mélange initial 1/15,6 en poids - durée de réaction 1 heure
Température 115°C

Isoprène non réagi	*	91
9	**	58
10 (R=CH_3)	*	0,85
11 (R=CH_3)	**	17,5
12 (R=CH_3)	**	5
Télomères	***	6

* exprimé en % poids par rapport à l'isoprène engagé

** exprimé en % poids par rapport au cyclopentadiène engagé

*** exprimé en % poids par rapport au mélange cyclopentadiène + isoprène engagé

C) Influence d'un excès de diène

A priori, il vaut mieux engager le diène en excès, puisque le cyclopentadiène a une très forte tendance à la dimérisation et que la température de rétro Diels Alder de ce dimère n'est pas favorable à la formation de norbornène.

Dans le tableau V, nous donnons les résultats obtenus pour un mélange très enrichi en isoprène.

Il est surtout intéressant de constater qu'avec un tel excès d'isoprène 17,5% de la quantité initiale de cyclopentadiène se sont transformés en norbornène 11. L'isoprène étant facilement récupérable par distillation, cette façon de procéder semble intéressante, malgré les rendements modestes en norbornènes. Donc, pour une réaction cyclopentadiène/diène conjugué, on aura intérêt à réaliser cette réaction en présence d'un excès de diène à des températures de 100 à 120°C et pour des temps de réaction de 1 à 2 heures.

Dans le cas de la cycloaddition entre le cyclopentadiène et le butadiène, on arrive à des conclusions analogues. Néanmoins les rendements en norbornènes obtenus sont plus importants, ceci étant dû au caractère diénophile plus marqué du butadiène (absence de substituant alkyle donneur d'électrons).

Le tableau VI illustre le bilan d'une cycloaddition cyclopentadiène/butadiène.

2. STRUCTURES DES ADDUITS NORBORNENIQUES

Pour déterminer les proportions d'isomères endo/exo, deux méthodes analytiques peuvent être utilisées : la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPVC) ; dans le cas particulier de l'adduit cyclopentadiène/isoprène, seule la RMN peut être utilisée, les deux isomères n'étant pas distinguables dans nos conditions de CPVC. Nous avons commencé par étudier les mélanges obtenus dans les conditions expérimentales mentionnées par Platé et Belikowa (47,48) ; les résultats sont donnés dans le tableau VII.

TABLEAU VI

Condensation cyclopentadiène-butadiène
Mélange initial 1/6,7 en poids - Durée de réaction 2 heures
Température 115°C

Butadiène non réagi		*	60
9		**	67
10	R=H	*	0,8
11	R=H	**	24
Télomères		***	31

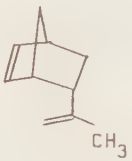
* Exprimé en % poids par rapport au butadiène engagé

** Exprimé en % poids par rapport au cyclopentadiène engagé

*** Exprimé en % poids par rapport au mélange cyclopentadiène + butadiène.

TABLEAU VII

Condensation cyclopentadiène/butadiène et cyclopentadiène/isoprène
Mélange initial 1/1 (en poids), T° = 140°C, durée 2 heures
% Isomère endo



RMN	67	70
CPVC	69	-

Compte tenu de la température et de la réversibilité de la réaction, il convient d'examiner si le mélange réactionnel obtenu dans ces conditions correspond à un produit cinétique ou thermodynamique.

a) Généralités

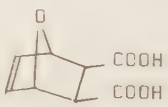
On sait que la vitesse de formation de l'isomère exo est en général plus faible que celle de l'isomère endo ; ceci donne une orientation endo préférentielle, en accord avec la règle d'Alder sur l'endo orientation ; c'est pourquoi on n'obtient que peu d'isomère exo pour une cycloaddition à basse température et pendant un temps relativement court. Cependant l'isomère exo est thermodynamiquement le plus stable ; selon la température choisie et le temps de réaction, il pourra y avoir formation du mélange cinétique ou thermodynamique. Alder et ses collaborateurs (49) furent parmi les premiers à montrer que pour des diènes fulvéniques, on obtenait le mélange d'isomères endo et exo à basse température (mélange cinétique) et l'isomère exo seul à haute température (mélange thermodynamique).

De nombreux autres exemples sont venus confirmer cette particularité de la réaction de Diels Alder.

Selon Craig (50), par chauffage à 190°C pendant 2 heures de l'adduit endo résultant de la réaction cyclopentadiène/ anhydride maléique, il y a formation lente de l'isomère exo.

Les composés suivants (13n + 13x), préparés par réaction de Diels Alder à 25°C se trouve dans les proportions 13n/13x = 4/1 (51)

13n



13x

Au bout de 10 jours, le rapport 13n/13x évolue vers l'unité. Selon A.S. Onischenko (52), l'acide pentadiène-

cïque réagit avec l'acide acrylique pour former les adduits suivants (14n + 14x).

14n 14x

Effectuant cette réaction à différentes températures, l'auteur constate une évolution des proportions d'isomères endo et exo.

T°C	75	90	100	110	130
14n/14x	1/0	7/1	4,5/1	2/1	1/1

Les publications de J.V. Berghe (53) et de J. Sauer (54) font le point sur cette question et on y trouve de nombreuses références à ce sujet.

Pour la réaction d'équilibration endo/exo, deux mécanismes sont possibles : soit une réaction de rétro Diels Alder suivie d'une recombinaison pour former l'isomère exo, soit un mécanisme "interne" qui ne comporte pas de séparations des deux composants de l'adduit. Ces deux mécanismes ont été avancés dans le cas de l'équilibration de l'adduit cyclopentadiène/anhydride maléïque (55 à 58).

Notons enfin que de nombreuses études principalement dues à Berson (59) ont décrit l'influence de solvant ou de systèmes catalytiques sur l'équilibration des isomères endo et exo.

En ce qui concerne les adduits cyclopentadiène/diène, nous avons examiné dans quelle mesure les rapports endo/exo obtenus à différentes températures correspondaient au mélange cinétique ou thermodynamique des deux isomères.

b) Influence de la température sur les proportions exo/endo vinyl-norbornène obtenus par cycloaddition.

Le tableau VIII rend compte de l'évolution du rapport endo/exo vinyl-2 norbornène-5 en fonction de la température de réaction. Ces proportions sont déterminées par intégration des pics obtenus en chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

TABLEAU VIII

Condensation cyclopentadiène/butadiène
Mélange initial 1/2 - Durée 15 heures

T°C	80	100	120	130	140	150
endo/exo (en poids)	79/21	78/22	75/25	70/30	49/51	26/74

On constate que pour des températures inférieures à 100°C, il n'y a pas de différence notable entre les quantités respectives d'isomères endo/exo présents ; les proportions ainsi trouvées correspondent probablement au mélange cinétique.

Pour des températures supérieures à 100°C, on constate une évolution du rapport endo/exo avec prédominance de l'isomère exo, thermodynamiquement plus stable. Donc pour des températures supérieures à 100°C, la plus grande prudence dans l'interprétation concernant l'orientation créée par une double liaison est nécessaire.

Cette évolution du rapport endo/exo peut avoir deux origines :

- l'équilibration par l'un ou l'autre des mécanismes signalés précédemment
- la disparition préférentielle de l'un des isomères (endo probablement).

Ce point sera examiné dans les paragraphes suivants.

c) Traitement thermique des vinyl-2 norbornène-5 (endo + exo)

Dans le tableau IX, nous avons fait figurer l'évolution d'un mélange d'isomères riche en endo en fonction du temps.

TABLEAU IX

Evolution d'un mélange endo/exo vinyl-2 norbornène-5 en fonction du temps - T°C = 158.

Temps (heure)	endo	exo	dicyclopentadiène
0	79,0	21,0	0
15	38,2	24,0	36,8
38	15,0	23,0	62,0
84	1,8	21,0	77,2

Les nombres indiqués dans le tableau représentent les % poids des composants dans le mélange réactionnel ; ils ont été déterminés par intégration des pics obtenus par CPVC.

On constate la disparition des isomères (principalement de l'endo) au profit de dicyclopentadiène et de télomères ; en effet, après 120 heures de traitement, la solution est visqueuse, ce qui empêche toute injection chromatographique. Néanmoins, on ne peut savoir si dans ces conditions l'isomère exo rétrograde également ou s'il y a réformation de l'isomère exo à partir de l'isomère endo.

d) Traitement thermique de l'endo et de l'exo vinyl-2 norbornène-5 pris isolément.

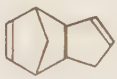
La synthèse univoque de ces deux isomères a été mentionnée dans le premier chapitre.

L'exo vinyl-2 norbornène-5 chauffé à 158°C pendant 50 heures ne donne aucune réaction de rétrogradation, comme le montre l'absence de formation de dicyclopentadiène.

L'endo vinyl-2 norbornène-5 chauffé à 158°C pendant plusieurs heures disparaît lentement au profit de dicyclopentadiène et de télomères, sans apparition d'isomère exo, ceci dans les limites de détection de notre appareillage. Le tableau X résume cette évolution.

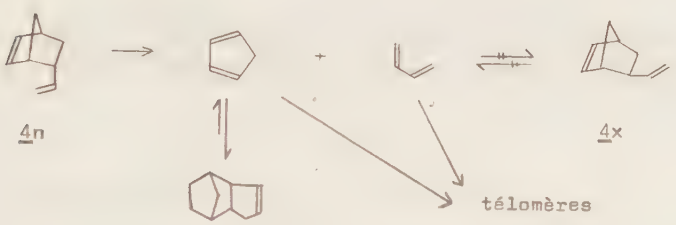
TABLEAU X

Evolution d'endo vinyl-2 norbornène-5 en fonction du temps.
(T° = 158°C)

Temps (heure)		
0	100	0
15	53,5	46,5
38	10	90
50	*	*

* Solution visqueuse ne permettant plus d'injection en CPVC.

Les expériences ainsi réalisées nous permettent d'envisager le schéma réactionnel suivant :



En conclusion, l'inversion du rapport endo/exo observée entre 130°C et 150°C lors de la cycloaddition et pour des temps de réaction relativement longs, s'explique par la rétrogradation de l'endo vinyl-2 norbornène-5.

Nous avons ainsi pu montrer :

- que jusque vers 100°C, il y a formation du mélange cinétique avec majorité d'isomère endo, ceci en accord avec la règle d'Alder sur l'endo orientation
- qu'il n'y a pas d'équilibration entre les isomères endo et exo, ceci à cause de réactions annexes irréversibles
- que l'isomère endo est beaucoup moins stable et se dégrade beaucoup plus rapidement que l'isomère exo, ce dernier étant bien le produit thermodynamiquement le plus stable.

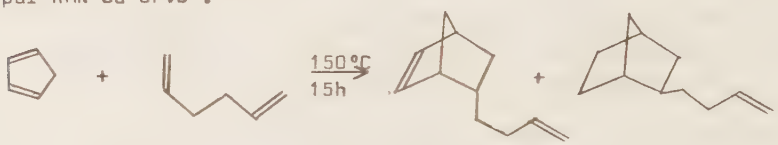
3. AUTRES CYCLOADDITIONS

Pour compléter les résultats concernant l'orientation endo/exo constatée sur des diènes conjugués, nous avons examiné l'orientation endo/exo pour un certain nombre d'autres systèmes philodiènes.

a) Condensation cyclopentadiène/hexadiène-1,5

Avec l'hexadiène-1,5, on évite les réactions parasites signalées précédemment et qui concernent la télomérisation

des systèmes conjugués. Compte tenu du caractère philodiénique faible, nous avons fait réagir le mélange cyclopentadiène/hexadiène à 150°C pendant 15 heures, selon le schéma suivant, les proportions endo/exo pouvant à nouveau être déterminées par RMN ou CPVC :



15n 15x

15n/15x : RMN : 78/22
CPVC : 80/20

Les mélanges endo/exo ainsi obtenus ont été soumis à des traitements thermiques jusqu'à 220°C pendant 40 heures sans qu'il ait pu être constaté une évolution notable du rapport endo/exo, ni une rétrogradation de l'adduit.

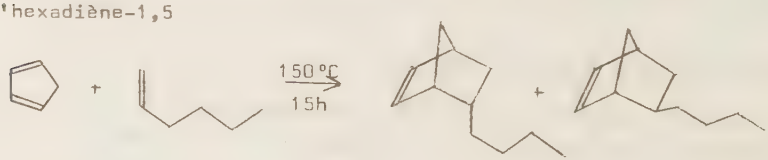
Les chiffres indiqués ci-dessus correspondent donc à un mélange cinétique.

On constate alors :

- que l'endo orientation pour un reste alkyle est aussi importante que celle d'un reste vinyle,
- que les adduits alkyle-2 norbornènes-5 sont bien plus stables thermiquement que les alcényl-2 norbornènes-5.

b) Condensation cyclopentadiène/hexène-1

La réaction est conduite de façon analogue que pour l'hexadiène-1,5



16n 16x

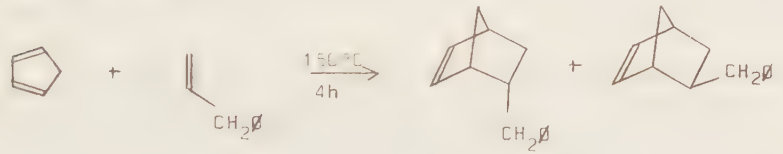
16n/16x : RMN : 76/24

Les deux isomères 16n/16x ne sont pas distinguables par CPVC.

Les proportions ainsi obtenues sont très voisines de celles obtenues avec l'hexadiène-1,5, ce qui montre l'influence nulle de la deuxième double liaison de l'hexadiène-1,5 au cours de la cycloaddition, ce produit réagissant comme un ène substitué par un reste alkyle.

c) Condensation cyclopentadiène/allyl benzène

La réaction est conduite de façon analogue à celle du cyclopentadiène opposé à l'hexadiène-1,5 ou à l'héxène-1. L'allyl benzène est à priori un philodiène très peu réactif ; ceci est dû principalement à l'encombrement stérique du groupement benzyle ainsi qu'à la faible réactivité de la double liaison



17n 17x

17n/17x : RMN : 74/26
CPVC : 72/28

Les adduits 17n et 17x sont obtenus avec de faibles rendements et la séparation adduits-tricyclopentadiène est difficile.

d) Condensation cyclopentadiène/diènes substitués

Compte tenu de la réactivité médiocre du butadiène et de l'isoprène, nous avons voulu examiner la réactivité de diènes 1,3 porteurs de groupements en principe activant le caractère diénophile. Nous avons étudié la réactivité des acides et esters sorbiques (18a et 18b) et muconiques (19a et

19b) et accessoirement le trans-trans diphényl-1,4 butadiène 20

18a R = H 19a R = H 20

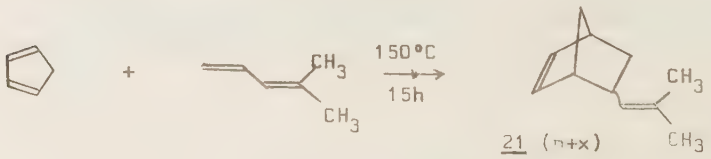
18b R = CH_3 19b R = CH_3

Aucun de ces dienes n'a réagi avec le cyclopentadiène dans les conditions (150°C, 15 heures) qui nous avaient permis d'isoler les adduits précédents. L'utilisation de chlorure d'aluminium qui devait favoriser, dans le cas des esters en particulier, la cycloaddition n'a pas conduit à un résultat positif.

La non réactivité de l'ester muconique, vinylogue de l'ester fumarique, est particulièrement remarquable. Pour tous ces dienes, on se trouve en présence d'une double liaison disubstituée en 1,2 trans, ce qui apparemment comporte un encombrement stérique suffisant pour empêcher la cycloaddition, la présence d'un seul groupement -COOR ne désactivant pas suffisamment la double liaison. Des constatations analogues peuvent être faites sur des ènes disubstitués ; ainsi la méthacroléine se condense à température ambiante alors que le crotonaldéhyde est beaucoup moins réactif (condensation cyclopentadiène/ crotonaldéhyde à 150°C).

e) Condensations cyclopentadiène/méthyl-2 pentadiène-2,4

Nous avons effectué cette cycloaddition pour voir si un diène-1,3 dont l'une des doubles liaisons est disubstituée par des restes alkyles pouvait réagir.



21 (n+x)

Dans ces conditions, nous n'avons pu obtenir les adduits 21n/21x attendus. L'encombrement stérique ainsi que la faible réactivité de la double liaison non substituée sont probablement responsables de la non réactivité de ce diène.

f) Condensation hexachlorocyclopentadiène/diènes 1,3 (et allylbenzène)

La réactivité médiocre des diènes conjugués (butadiène et isoprène) constatée au début de ce chapitre peut être mis sur le compte du caractère faiblement accepteur de ces diènes. Il nous a par conséquent paru intéressant d'examiner le comportement de ces diénophiles vis-à-vis d'un diène appauvri en électrons : l'hexachlorocyclopentadiène HCCP. On sait en effet que des réactions de Diels Alder, appelée "cycloaddition inverse", sont possibles entre un philodiène donneur et un diène accepteur.

La réactivité de l'HCCP vis-à-vis d'ènes substitués a été largement examinée par Ungnade (60) et Roberts (61). Certains adduits (ex. HCCP/dicyclopentadiène) ont même, un certain temps, trouvé des applications industrielles en tant qu'insecticides.

La stéréochimie de la cycloaddition a également fait l'objet de recherches, qui ont montré la stéréosélectivité de la cycloaddition en faveur de l'isomère endo (20).

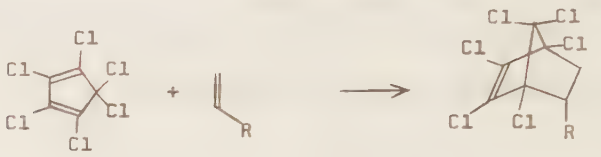
Du côté des diènes, la condensation HCCP/isoprène et butadiène est uniquement et imparfaitement décrite dans des brevets (62).

Nous avons par conséquent opposé l'HCCP à quelques diènes ou ènes examinés précédemment, tels le butadiène, l'isoprène, le méthyl-2 pentadiène-2,4 et l'allyl benzène.

Le tableau XI résume les résultats obtenus.

TABLEAU XI

Condensation HCCP/diène et allyl benzène (mélange environ 1/2)



22

R	T° de réaction	Durée (heures)	Rendement HCCP
$-CH = CH_2$	84°C	15	58,5%
$-C(CH_3) = CH_2$	84°C	15	56,5%
$-CH = C(CH_3)_2$	84°C	15	54%
$-CH_2$ Ø	110°C	15	49%

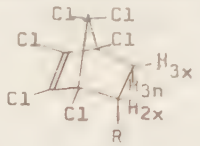
On constate d'après ces résultats qu'une température de réaction réduite permet de préparer les adduits 22 avec d'excellents rendements ; le méthyl-2 pentadiène-2,4 conduit lui aussi à une cycloaddition, ce qui était impossible dans le cas du cyclopentadiène.

Nous avons de même étudié la stéréochimie de ces adduits et avons montré qu'il y avait uniquement formation de l'isomère endo, ceci en étudiant les spectres RMN.

Dans le tableau XII, nous donnons l'ordre de grandeur des constantes de couplage et des déplacements chimiques des produits étudiés ci-dessus.

TABLEAU XII

Déplacements chimiques des adduits 22
(δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)



22

R	H_{2x}	H_{3n}	H_{3x}
$CH = CH_2$	200	117	161
$C(CH_3) = CH_2$	202	127	158
$CH = C(CH_3)_2$	220	104	168
$CH_2\emptyset$	170-196	104	145

Ordre de grandeur des constantes de couplage.

$J_{2x,3x}$ = 9Hz

$J_{2x,3n}$ = 5Hz

$J_{3n,3x}$ = 12Hz.

La simplicité des spectres obtenus permet une attribution de structure sans équivoque ; on constate ainsi le blindage du proton H_{3n} par rapport au proton H_{3x}; ce qui correspond bien à un isomère endo ; dans un isomère exo, ces deux protons devraient apparaître à champs identiques ou voisins, comme nous avons pu le montrer dans le cas de l'exo vinyl-2 norbornène-5.

WILLIAMSON montra de même l'endo sélectivité de ce type de condensation par l'étude de l'ordre de grandeur des constantes de couplage (20).

En ce qui concerne l'isoprène et le méthyl-2 pentadiène, on constate que ce n'est pas la double liaison la plus enrichie électroniquement qui réagit, mais la double liaison la moins substituée. Ceci montre une nouvelle fois l'importance des facteurs stériques dans une réaction de Diels-Alder.

4. CONCLUSION

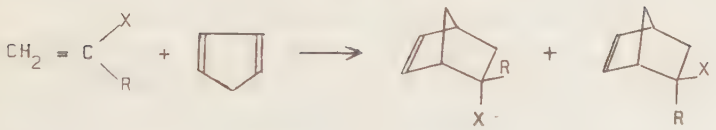
Après cette étude, il se confirme que des diènes ou des alkylènes sont de mauvais diénophiles vis-à-vis du cyclopentadiène, c'est-à-dire dans une réaction de Diels Alder normale. Par contre, dans le cas d'une réaction de Diels Alder "inverse", ces mêmes réactifs constituent d'excellents diénophiles, ceci étant dû à l'enrichissement électronique d'une double liaison par des restes donneurs.

Compte tenu de la faculté des diènes conjugués de fonctionner eux-mêmes comme diènes dans une réaction de Diels Alder ou comme monomères de télomérisation, il n'est pas étonnant de constater les faibles rendements obtenus lors de la formation d'alcényl-2 norbornène-5. Sur le plan industriel, on peut donc faire quelques réserves sur la voie d'obtention des alkylidène-2 norbornènes-5 par la voie cycloaddition/isomérisation.

Quant à l'orientation endo/exo des restes alcényles ou alkyles, on constate l'obtention prédominante de l'isomère endo dans le mélange cinétique. Dans le cas de l'hexachlorocyclopentadiène, la cycloaddition conduit même uniquement à l'isomère endo. On peut revenir à ce sujet sur des résultats antérieurs obtenus au laboratoire par J.C. MULLER et J.P. FLEURY (4). Ces auteurs ont décrit la synthèse diénique entre des α-alkylacrylonitrile et le cyclopentadiène et ont montré l'effet directeur considérable du groupement alkyle qui conduit préférentiellement aux isomères endo alkyl. Dans le tableau XIII, nous faisons figurer leurs résultats ainsi que ceux concernant l'orientation créée par un groupement alkyle pris isolément.

On constate donc que la présence d'un groupement nitrile accentue le pouvoir orienteur endo d'un reste alkyle. Deux interprétations concernant l'endo orientation d'un reste alkyle ont été successivement avancées.

TABLEAU XIII



X	R	% endo X	% endo R	Références
CN	H	60	40	63
H	CH_3	23	77	46
H	$CH_2Ø$	28	72	-
CN	CH_3	16	84	4
CN	$CH_2Ø$	15	85	4

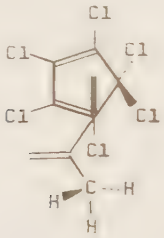
Selon KOBUKE (64), l'endo orientation d'un reste méthyle dans des dérivés méthacryliques est due à des forces de VAN DER WAALS d'attraction entre les hydrogènes vinyliques du diène et le groupement méthyle en α du diénophile dans l'état de transition endo. Selon HOUK (65), ce sont des forces de VAN DER WAALS de répulsion entre hydrogènes tête de pont du cyclopentadiène et groupement méthyle en α du diénophile qui défavorisent l'état de transition exo ; cette explication semble être plus vraisemblable selon cet auteur.

Nous pensons de même que ce sont des forces de VAN DER WAALS de répulsion qui sont à l'origine de l'orientation endo prédominante d'un substituant alkyle lors de la cycloaddition α-alkylacrylonitrile/cyclopentadiène.

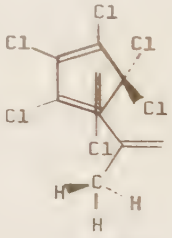
L'hypothèse de DILLING (66) concernant l'additivité des effets orienteurs pour de tels systèmes doit donc être manipulée avec précaution, l'effet orienteur d'un substituant pouvant lui-même être modifié par la présence du second.

En ce qui concerne la cycloaddition hexachlorocyclopentadiène/isoprène, la présence de deux atomes de chlore tête de pont défavorisent considérablement l'état de transition exo ; d'autre part, la non-réactivité de la double liaison substituée peut s'expliquer par la présence de forces de VAN DER WAALS de répulsion entre groupements alkyles et les deux atomes de chlore tête de pont.

Dans le schéma ci-dessous, nous représentons les états de transition endo et exo lors de la cycloaddition hexachlorocyclopentadiène/isoprène.



endo



exo

Ces quelques considérations nous ont donc permis d'expliquer certains aspects de la réaction de Diels Alder et de montrer une fois de plus l'extraordinaire fécondité de ce type de réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. CYCLOADDITION DE DIENES CONJUGUES SUR LE CYCLOPENTADIENE

- Condensation cyclopentadiène/isoprène

Dans un autoclave Thiedig de 100ml, on place 0,3 mole d'isoprène et 0,3 mole de cyclopentadiène fraichement distillé. On plonge l'autoclave dans un bain d'huile à une température et pour une durée déterminée ; à la sortie de l'autoclave, on récupère un mélange plus ou moins trouble selon la température ; ce mélange est ensuite distillé. Après passage de l'isoprène, on récupère une fraction contenant principalement du dicyclopentadiène 9 et les adduits 11n + 11x (Eb_{20} = 64 à 70°C), puis une fraction enrichie en dimère de l'isoprène 10 (R = CH_3) et en méthyltétrahydroindène 12 (R = CH_3) (Eb_{20} = 70 à 75°C). Ces produits sont séparés les uns des autres par chromatographie en phase gazeuse préparative (colonne : l = 3m, Ø int. = 3/8", support chromosorb WHMDS 80/100, phase SE30 à 10%, quantité injectée 250µl, T° four 80°C).

Isopropényl-2 norbornène-5 11n + 11x (R = CH_3)

Eb_{21} = 65,6 (47)

n_D^{20} = 1,4862

RMN (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$).

11n : H_{3n} à 61, H_5 à 353, H_6 à 346.

11x : H_{3n} entre 77 et 86, H_5 et H_6 à 353.

- Condensation cyclopentadiène/butadiène

Dans l'autoclave Thiedig de 100ml préalablement refroidi à -40°C, on introduit 40g de butadiène liquide, puis 6g de cyclopentadiène fraichement distillé ; l'autoclave est ensuite plongé dans le bain d'huile comme précédemment. Après réaction, une première distillation permet de séparer les fractions distillables d'avec les télomères (Eb_{20} = 56 à 66°C). Une distillation

fine sur colonne Fischer permet, après passage de vinyl-cyclohexène de récupérer le mélange 4n + 4x, le résidu de la distillation étant principalement du dicyclopentadiène. Rendement : 24% par rapport au cyclopentadiène.

Vinyl-2 norbornène-5 (4n + 4x)

Eb_{35} = 53°C

n_D^{20} = 1,4808.

2. STRUCTURE DES ADDUITS NORBORNENIQUES

- Influence de la température sur les proportions endo/exo vinyl-2 norbornène-5 obtenus par cycloaddition

La réaction est conduite comme précédemment (condensation en autoclave d'un mélange cyclopentadiène/butadiène). La fraction de distillation (Eb_{20} = 56 à 66°C) est directement analysée par injection en chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPVC), ce qui permet de doser les % endo/exo présents ; la même opération est réalisée aux différentes températures de condensation.

- Traitement thermique des vinyl-2 norbornènes-5 (endo/exo)

Dans une petite ampoule de verre, on place 50µl de vinyl-2 norbornène-5 (mélange 4n/4x = 79/21) ; après scellement, on plonge cette ampoule dans un bain d'huile chauffé à 158°C ; après réaction, le mélange est analysé par CPVC.

L'endo ou l'exo vinyl-2 norbornène-5 (4n ou 4x) sont traités de la même façon.

3. AUTRES CYCLOADDITIONS

a) Condensation cyclopentadiène/hexadiène-1,5

Dans un autoclave de 100ml, on mélange 13g de cyclopentadiène (0,2 mole) fraichement distillé avec 24g d'hexadiène-1,5 (0,3 mole) à 150°C pendant 15heures. Après réaction, puis

élimination de l'hexadiène restant, on récupère par distillation (Eb_{20} = 65-75°C) un mélange dicyclopentadiène/adduit que l'on sépare par chromatographie en phase gazeuse préparative (colonne : l = 3m, Ø int. 3/8", support chromosorb WHMDS 80/100, phase SE30 à 10%, quantité injectée 200µl, T° four 90°C).

Le rendement est de 32% par rapport au cyclopentadiène.

(Butenyl-3)-2 norbornène-5 (Mélange 15n + 15x avec 15n/15x 80/20)

n_{20}^{D} = 1,4802

RMN (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

15n : H_{3n} à 28 H_5 à 359 H_6 à 348

15x : H_{3n} entre 60 à 80 H_5 et H_6 à 359

		C	H
Analyse :	Calc. %	89,18	10,82
	Trouvé %	88,8	11,0

b) Condensation cyclopentadiène/hexène-1

Dans un autoclave de 100ml, on mélange 13g de cyclopentadiène (0,2 mole) fraichement distillé et 25g (0,3 mole) d'héxène-1. Après 15 heures de réaction à 150°C, on recueille un liquide jaune ; après évaporation de l'hexène-1 restant, on recueille par distillation un mélange dicyclopentadiène/adduit que l'on sépare par chromatographie en phase gazeuse préparative dans les mêmes conditions que précédemment.

Le rendement est de 30% par rapport au cyclopentadiène.

Butyl-2 norbornène-5 (Mélange 16n + 16x avec 16n/16x = 76/24

n_{20}^{D} = 1,4839

RMN (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

16n : H_{3n} à 29, H_5 à 361, H_6 à 349

16x : H_{3n} entre 60 et 80 H_5 et H_6 à 361

		C	H
Analyse :	Calc. %	88,0	12,0
	Trouvé %	88,2	11,7

c) Condensation cyclopentadiène/allyl-benzène

23,6g d'allyl benzène (0,2 mole) sont chauffés pendant 3 heures à 150°C avec 6,6g de cyclopentadiène (0,1 mole) dans l'autoclave ; après réaction, on distille le mélange obtenu ; après passage d'allyl-benzène et de dicyclopentadiène (Eb_{43} = 68°C) on recueille un mélange benzyl-2 norbornène-5/ tricyclopentadiène ($Eb_{0,35}$ = 85°C)que l'on sépare par chromatographie en phase gazeuse préparative (colonne : l = 6m, Ø int. 3/8" ; SE30 / chromosorb WHMDS 80/100 ; quantité injectée 200µl, T° = 150°C) ; le mélange des benzyl-2 norbornènes-5 endo et exo est enfin purifié par passage sur une colonne de silice (Eluant : 10 $CHCl_3$, 10 C_7H_{16}, 1 $CH_3COOC_2H_5$ en volume). Le tricyclopentadiène a été mis en évidence par son point de fusion et son spectre RMN (pF = 60°C).

Le rendement en adduit 17n + 17x est de 16% par rapport au cyclopentadiène engagé.

Benzyl-2 norbornène-5 17n + 17x

$Eb_{0,35}$ = 85°C

n_D^{20} = 1,5400

		C	H
Analyse :	Calc. %	91,40	8,60
	Trouvé %	91,4	8,6

RMN (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$).

17n : H_{3n} à 63

17x : H_{3n} à 69

Les protons H_5 et H_6 ont des déplacements chimiques très voisins dans l'endo et l'exo benzyl-2 norbornène-5 ; il n'est par

conséquent pas possible de distinguer les isomères endo et exo entre eux par l'étude des protons vinyliques.

d) Condensation cyclopentadiène/diènes substitués

On mélange dans l'autoclave 0,1 mole de cyclopentadiène fraichement distillé avec 0,2 mole de diène substitué (acide et ester sorbique et muconique, diphényl-butadiène) à 150°C pendant 15 heures. Après réaction, on constate par chromatographie sur couche mince qu'il reste une très importante quantité de diènes substitués non réagis. Par distillation, on ne récupère que du dicyclopentadiène ; on traite le résidu de distillation par la DMF pour solubiliser l'acide ou l'ester sorbique et muconique, puis on les reprécipite par addition d'eau. On retrouve les diènes substitués de départ dans les mêmes proportions. Dans le cas du trans-trans diphényl-butadiène, on traite le résidu de distillation par de l'éther à chaud, puis on évapore l'éther et on retrouve le produit de départ.

e) Condensation cyclopentadiène/méthyl-4 pentadiène 1,3

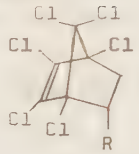
Dans l'autoclave, on mélange 6,6g de cyclopentadiène (0,1 mole) avec 8,2g de méthyl-4 pentadiène 1,3 à 150°C pendant 15 heures. Après réaction, on distille le mélange réactionnel et on récupère du méthyl-4 pentadiène-1,3 et du dicyclopentadiène, mais pas d'adduit.

f) Condensation avec l'hexachlorocyclopentadiène

- hexachlorocyclopentadiène/diène.

A 0,078 mole d'hexachlorocyclopentadiène placé dans un autoclave, on ajoute 0,118 mole de diène (dans le cas du butadiène, il faut au préalable refroidir l'autoclave à -40°C) ; l'autoclave est chauffé à 84°C pendant 15 heures dans un bain d'huile ; après réaction, on distille le mélange réactionnel ; on récupère ainsi le diène non réagi, l'hexachlorocyclopentadiène (Eb_{14} = 108-112°C), puis l'adduit attendu.

Caractéristiques des adduits.



R	n_D^{20}	Eb	Rdt %/HCCP
$-CH = CH_2$	1,5531	114-115°C(1,5mmHg)	58,5
$-C(CH_3) = CH_2$	1,5068	105°C (0,1mmHg)	56,5
$-CH = C(CH_3)_2$	1,5120	131°C (1,5mmHg)	54

- hexachlorocyclopentadiène/allyl-benzène

A 20g d'HCCP (0,078 mole) on ajoute 14g (0,118 mole) d'allyl-benzène ; l'autoclave est maintenu à 110°C pendant 15 heures. Après élimination d'allyl-benzène et d'HCCP non réagis, on récupère l'adduit (rendement 49%/HCCP).

Caractéristiques du produit.

pF = 58°C

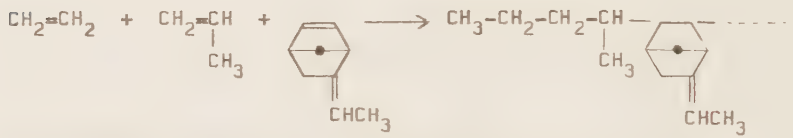
$Eb_{0,1}$ = 162°C

Analyse : $C_{14}H_{10}Cl_6$	C	H	Cl
Calc. %	43,0	2,56	54,4
Trouvé %	43,7	2,5	53,0

CHAPITRE III

ALKYLIDENE-2 NORBORNENE-5

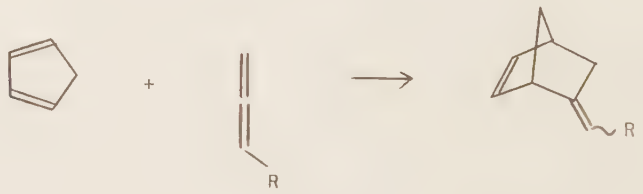
Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, les alkylidène-2 norbornènes-5 entrent en tant que "Diènes" dans la composition de copolymères du type EPDM (Ethylène - Propylène - Diène - Monomère). Comme "Diène", le dicyclopentadiène, l'hexadiène, le méthylène norbornène et l'éthylidène norbornène ont été utilisés, mais seul ce dernier conduit à des vulcanisations très rapides, ce qui est un avantage sur le plan industriel. La structure d'un tel copolymère peut être schématisé de la façon suivante :



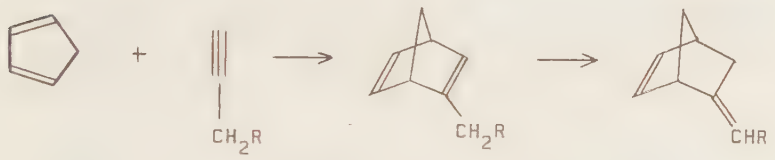
E.W. LAUE (8) a décrit les propriétés et les principales caractéristiques de ces copolymères. Dans un article publié en 1967 (67), on pouvait constater le développement très important qu'allaient prendre les alkylidène-2 norbornènes-5 et en particulier l'éthylidène-2 norbornène-5 dans les années à venir. Depuis 1967, le nombre de brevets publiés à ce sujet ne cesse de s'accroître.

Les procédés connus pour préparer des alkylidène-2 norbornènes-5 peuvent se diviser en quatre catégories.

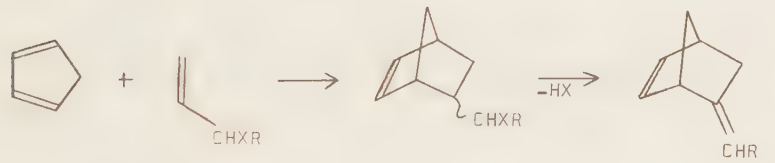
a) Réaction de Diels Alder entre un alkyl-allène et le cyclopentadiène (68)



b) Isomérisation d'alkyl-2 norbornadiène-2,5 produit par la réaction entre un alkylacétylène et le cyclopentadiène (69,70)



c) Elimination d'acide halogéné à partir d'(halo-1) éthyl-2 norbornène-5 (71)

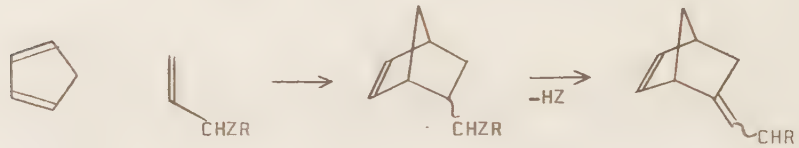


d) Isomérisation d'alcényl-2 norbornènes-5 obtenus par réaction de Diels Alder entre le cyclopentadiène et un diène (72 à 88)

Comme on peut le constater, c'est cette dernière préparation qui a fait l'objet du plus grand nombre de brevets ; les systèmes catalytiques utilisés sont le plus souvent à base de métaux alcalins.

Les procédés a) et b) sont peu intéressants, car les produits de départ sont relativement couteux. Pour le procédé d), les alcényl-2 norbornènes-5 obtenus le sont souvent avec de faibles rendements, comme nous avons pu le montrer dans le chapitre précédent. D'autre part, les systèmes catalytiques ne satisfont pas à tous égards, les inconvénients qui se présentent la plupart du temps sont leur mauvaise maniabilité et les frais élevés que comporte leur utilisation.

Nous avons étudié les voies d'accès à des alkylidène-2 norbornènes-5 par une réaction d'élimination selon le schéma suivant :



23 (n + x) 24

Les réactions d'élimination pour des dérivés 23 substitués par un atome d'halogène ont été récemment étudiées (71).

Dans notre travail, nous avons examiné des réactions d'élimination à partir des α-hydroxyéthyl-2 norbornènes-5 ou de leurs dérivés acétylés ou tosylés 23 (Z = OH, $OCOCH_3$, tos = $p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2$), substituants qui sont tous connus pour conduire, dans des conditions très diverses à la formation d'une double liaison par réaction d'élimination.

Nous allons commencer par étudier la synthèse, puis la structure de ces adduits 23 ; nous étudierons ensuite les possibilités de réaction d'élimination d'une molécule HZ, soit en phase gazeuse, soit en phase liquide (milieu acide et basique).

1. SYNTHESES ET STRUCTURE DES ADDUITS 23

A) Synthèse des adduits 23 (Z = $OCOCH_3$, OH, Otos)

Dans le tableau XIII, nous donnons les différentes voies d'accès à ces dérivés ; seules les réactions b) et c) sont décrites dans la littérature (89,90).

Le mélange endo/exo d'acétates 23 (Z = $OCOCH_3$) peut se préparer, soit par action d'un mélange anhydride acétique/pyridine sur les alcools correspondants (réaction c)), soit par réaction de Diels Alder entre le cyclopentadiène et l'acétate de butène-3 ol-2 (réaction f)) ; c'est cette dernière réaction qui est du point de vue économique la plus intéressante, le rendement en acétates 23 (n + x, Z = $OCOCH_3$) étant de 45% par rapport à l'acétate de butène-3 ol-2 de départ. L'acétate de butène-3 ol-2 qui n'a pas réagi est presque totalement récupéré et peut par conséquent être recyclé.

Le mélange endo/exo d'alcools 23 (Z = OH) peut être préparé par trois méthodes différentes :

- par réaction de Diels Alder (réaction d)) ; le rendement est de 25% par rapport au butène-3 ol-2.
- par action d'iodure de méthyl magnésium sur le mélange endo/exo de formyl-2 norbornène-5 (réaction b)) ; le rendement est alors de 68% par rapport aux formyl-2 norbornènes-5.
- par action d'un mélange soude/glycol à 150°C sur les acétates 23 (Z = $OCOCH_3$) (réaction d)) ; le rendement est alors de 92% par rapport aux acétates 23 (Z = $OCOCH_3$) de départ.

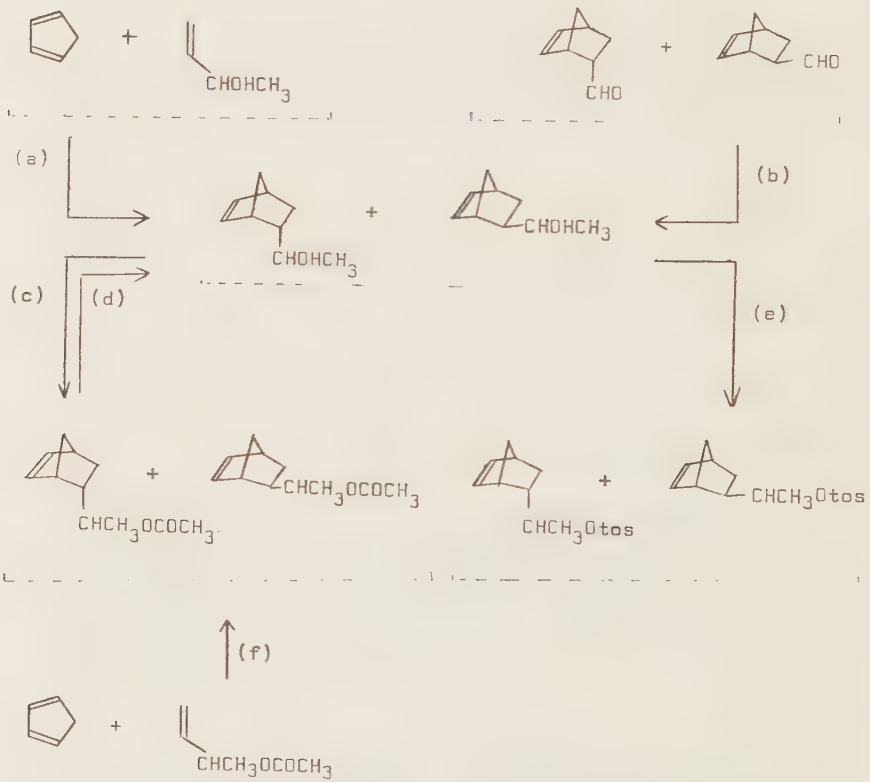
La voie d'accès la plus intéressante au point de vue économique aux mélanges endo/exo d'alcools 23 (Z = OH) est donc la condensation cyclopentadiène/acétate de butène-3 ol-2 (réaction f)), suivi par la réaction d'hydrolyse (réaction d)).

Le mélange endo/exo des dérivés tosylés 23 (Z = Otos) est préparé par action de chlorure de tosyle en présence de pyridine sur les alcools 23 (Z = OH) ; le rendement est de 54% par rapport aux alcools de départ.

TABLEAU XIII

Synthèse des adduits 23

Z = OH, $OCOCH_3$, Otos



(a) Autoclave 180°C - Mélange 23n + 23x avec 23n/23x = 86/14

(b) CH_3MgBr/éther - H_2O - Mélange 23n + 23x avec 23n/23x = 76/24

(c) Anhydride acétique/pyridine 20°C

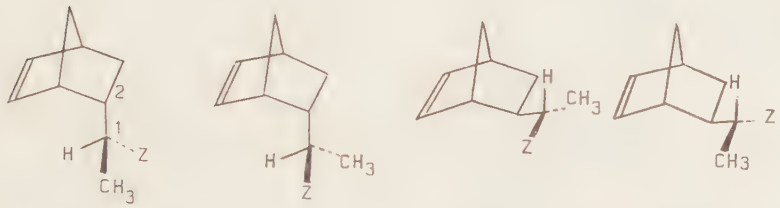
(d) NaOH/glycol - 150°C

(e) tosCl/pyridine (20°C)

(f) Autoclave 180°C - Mélange 23n + 23x avec 23n/23x = 83/17.

B) Structure des adduits 23

Les adduits 23 contiennent deux centres d'asymétrie ; il existe donc pour les positions endo ou exo une paire de diastéréoisomères. Nous avons représenté ci-dessous les énantiomères S_1S_2 et R_1S_2 de l'isomère endo et S_1R_2 et R_1R_2 de l'isomère exo.



S_1S_2 R_1S_2 S_1R_2 R_1R_2

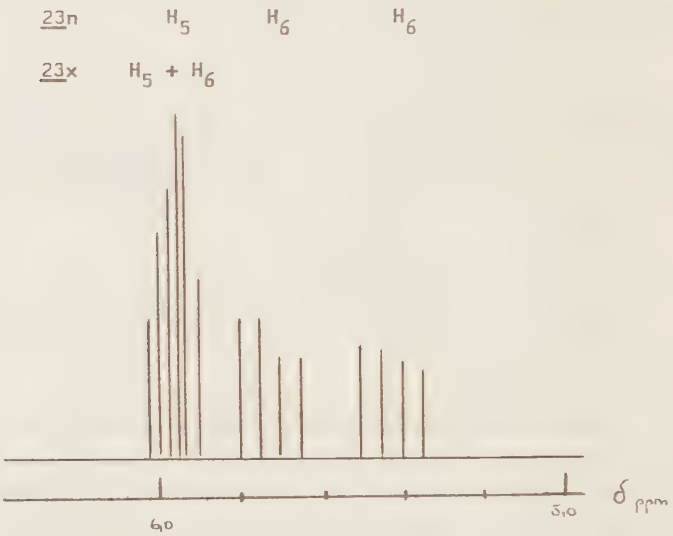
23n 23x

Effectivement, on constate par chromatographie en phase gazeuse la présence de quatre pics pour le mélange endo/exo d'alcools ou d'acétates 23 (Z = OH, $OCOCH_3$). Les alcools exo purs 23 (Z = OH) préparés séparément ont permis l'attribution des pics du chromatogramme. Les deux diastéréoisomères endo ou exo se trouvent toujours dans les proportions 50/50, quelle que soit la voie d'accès à ces dérivés. La RMN par contre ne permet pas de distinguer les différents diastéréoisomères, seules les proportions endo/exo peuvent être déterminées grâce à nouveau au blindage du proton H_6 dans le dérivé endo.

Pour le mélange endo/exo des dérivés tosylés 23 (Z = Otos), qui sont des solides incolores, les deux diastéréoisomères endo se distinguent par les déplacements chimiques différents de leurs protons vinyliques H_6. Dans le tableau XIV, nous reproduisons l'allure générale du spectre RMN de ce mélange dans la région des protons vinyliques.

TABLEAU XIV

Allure générale du spectre RMN des protons vinyliques H_5 et H_6 dans le mélange endo/exo des dérivés tosylés 23 (Z = Otos)

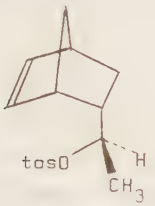


Conformément aux constatations générales faites au premier chapitre, les deux doubles doublets peuvent être attribués aux hydrogènes H_6 des deux diastéréoisomères endo 23 (Z = Otos) ; cette hypothèse est confirmée par l'examen du spectre des deux diastéréoisomères exo purs 23 (Z = Otos).

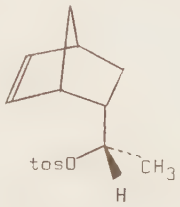
Cette constatation nous a alors incité à une tentative d'attribution de structure des deux diastéréoisomères endo 23 (Z = Otos). Dans le tableau XV nous faisons figurer les trois conformations décalées que peuvent prendre chacun des deux diastéréoisomères endo 23 (Z = Otos) ; nous les représentons en projection de Newmann suivant l'axe carbone-carbone des deux carbones asymétriques.

TABLEAU XV

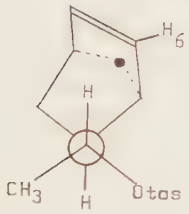
Conformations décalées des deux diastéréoisomères R_1S_2 et S_1S_2 endo 23 (Z = Otos)



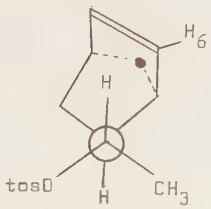
23n R_1S_2



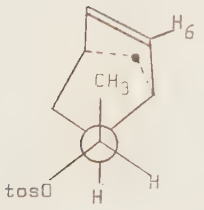
23n S_1S_2



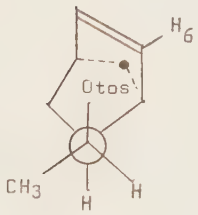
a_1



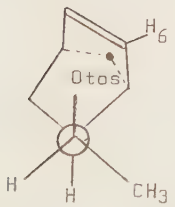
b_1



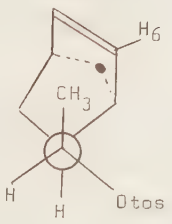
a_2



b_2



a_3

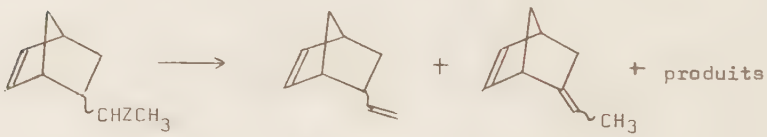


b_3

Dans ce tableau, on constate tout d'abord que les conformations a_1 et b_1 seront probablement les plus favorisées, ceci en raison de l'encombrement stérique minimum dans ces positions ; dans ce cas, le proton vinylique H_6 de a_1 se trouve beaucoup plus rapproché du groupement tosyle et va pouvoir se trouver dans le cône de blindage du phényle, ce qui explique un blindage de ce proton ; pour le diastéréoisomère b_1, le groupement tosyle est beaucoup plus éloigné. On serait donc tenté d'attribuer le proton H_6 le plus blindé au diastéréoisomère endo R_1S_2 23 (Z = Otos).

2. REACTION D'ELIMINATION SUR LES ADDUITS 23

L'élimination d'une molécule HZ à partir du mélange endo/exo d'adduits 23 peut conduire à de nombreux produits.



23 — 4 (n+x) — 24 (E+Z)

A côté des deux vinyl-2 norbornènes-5 4 (n + x) et des éthylidène-2 norbornènes-5 24 (E + Z), on peut former selon les conditions expérimentales de l'élimination des produits d'isomérisation des dérivés 4 et 24, des produits de rétrogradation de ces dérivés, des produits lourds, des produits de rétrogradation des adduits 23.

Nous avons réalisé deux types de réaction d'élimination :

- des réactions d'élimination en phase gazeuse avec ou sans catalyseurs sur les adduits 23 (Z = OH, $OCOCH_3$)
- des réactions d'élimination en phase liquide en milieu acide pour les dérivés 23 (Z = OH, $OCOCH_3$) et en milieu basique pour les dérivés tosylés 23 (Z = Otos).

A) Réaction d'élimination en phase gazeuse sur les adduits 23 ($Z = OH, OCOCH_3$)

a) Pyrolyse "classique"

- Appareillage.

Nous avons utilisé un système de pyrolyse dit "classique" comprenant un tube métallique en U rempli de billes de verre et placé dans un four vertical ; les pyrolysats sont condensés à la sortie du tube en U. Les essais ont été réalisés à des températures comprises entre 250°C et 450°C pour des temps de contact de l'ordre de 15 secondes ; le gaz vecteur utilisé est de l'azote ; les pyrolysats sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

- Résultats obtenus.

A 250°C, on ne constate aucune réaction d'élimination sur les alcools ou les acétates 23 ($Z = OH, OCOCH_3$).

A 450°C, on isole un pyrolysat comportant une phase aqueuse ou acétique (suivant l'adduit) et une phase organique. Celle-ci contient essentiellement du cyclopentadiène, du butadiène et en faibles quantités des produits de départ et une dizaine de produits non définis. La présence d'éthylidène norbornène et de vinyl norbornène n'a pu être déterminée avec certitude. On peut supposer que ces hydrocarbures ne sont pas stables dans ces conditions de température et évoluent vers des produits de rétrogradation principalement.

Entre ces deux températures extrêmes, il ne nous a pas été possible de trouver une température de réaction permettant l'élimination tout en évitant la dégradation de l'éthylidène norbornène.

Il apparait par conséquent que l'utilisation de catalyseur est nécessaire afin de diminuer la température d'élimination ; il faut de même diminuer le temps de contact ; or, pour des temps de contact plus courts, le système de pyrolyse classique ne pouvait plus convenir, ceci en raison de la difficulté de condenser les pyrolysats qui ont tendance à former

des brouillards difficilement condensables.

Nous avons alors mis au point un système de micropyrolyse permettant de travailler avec des temps de contact très courts et en présence de catalyseurs.

b) Micropyrolyse

- Appareillage.

Ce système consiste à placer à l'entrée d'un chromatographe un tube (8 x 0,3cm) contenant le catalyseur environ 10mg) et chauffé à des températures comprises entre 200°C et 400°C. On injecte dans le micropyrolyseur à l'aide d'une microseringue 0,2µl de produit à pyrolyser ; le pyrolysat passe immédiatement sur la colonne du chromatographe, ce qui permet d'enregistrer sa composition. Dans ces conditions le temps de contact est inférieur à la seconde.

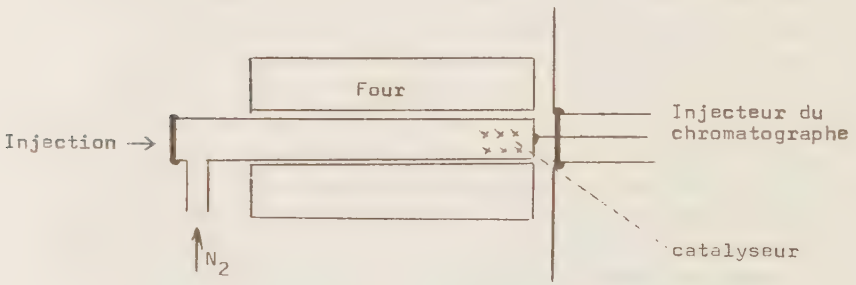


Schéma du micropyrolyseur

Il existe trois catégories de catalyseurs de déshydratation ou de désacétylation :

- des catalyseurs acides : Al_2O_3, H_3PO_4/SiO_2, $CuSO_4$, $MgSO_4$, H_2ZrPO_4
- des catalyseurs neutres : mélange de pyrophosphates alcalins
- des catalyseurs basiques : MgO.

- Résultats obtenus.

En absence de catalyseurs, les alcools ou les acétates 23 (Z = OH, $OCOCH_3$) sont stables thermiquement jusqu'à 400°C, il se confirme donc que l'utilisation de catalyseurs est nécessaire.

En présence de catalyseurs acides et pour des températures comprises entre 250°C et 350°C, on constate la disparition des adduits 23 (Z = OH, $OCOCH_3$) au profit d'un mélange complexe d'éthylidène-2 norbornène-5, de vinyl-2 norbornène-5 et de nombreux autres produits provenant de réactions d'isomérisation de ces dérivés ; en effet l'éthylidène-2 norbornène-5 et le vinyl-2 norbornène-5 soumis à ces mêmes conditions sont isomérisés ; les chromatogrammes présentent une dizaine de pics dont les temps de rétention sont voisins de ceux de l'éthylidène norbornène et du vinyl norbornène. Dans le tableau XVI, nous donnons d'une part les températures (T_1) pour lesquelles les adduits 23 de départ (Z = OH, $OCOCH_3$) ne subissent aucune réaction d'élimination, d'autre part les températures (T_2) pour lesquelles les adduits de départ 23 (Z = OH, $OCOCH_3$) ont disparu totalement.

Le pouvoir isomérisant de ces catalyseurs acides reste important même aux températures de réaction les plus faibles ;; aussi l'utilisation de catalyseurs acides ne peut donc convenir dans ce type de réaction.

Notons que le phosphate de zirconium ne modifie pratiquement pas les adduits 23 jusqu'à 350°C ; ce catalyseur ne peut donc lui non plus convenir.

TABLEAU XVI

Micropyrolyse sur les adduits 23 (Z = OH, $OCOCH_3$), températures de l'élimination.

	T_1	T_2
H_3PO_4/SiO_2	150	250
Al_2O_3	200	350
$CuSO_4$	200	350
$MgSO_4$	250	400

A la suite de cet échec sur catalyseur acide, nous avons étudié l'action d'un catalyseur neutre, le pyrophosphate alcalin. On constate avec ce catalyseur l'absence d'isomérisation sur l'éthylidène norbornène et le vinyl norbornène. Dans le tableau XVII, nous faisons figurer les résultats obtenus.

On ne constate sur ce catalyseur aucune réaction d'isomérisation de l'éthylidène-norbornène et du vinyl-norbornène, ceci jusqu'à 400°C ; par contre on note une dégradation thermique principalement en cyclopentadiène et butadiène à cette température (produits légers du tableau XVII). Sur le chromatogramme, on remarque enfin la présence d'adduits de départ n'ayant pas réagi ainsi que de six produits à temps de rétention supérieurs à celui de l'éthylidène-norbornène que nous n'avons pu identifier (produits lourds du tableau XVII). En augmentant la température, on augmente la proportion de produits lourds et de produits légers provenant d'un craquage de l'éthylidène-norbornène ou du vinyl-norbornène.

Notons enfin que la réaction d'élimination sur l'acétate 23 (Z = $OCOCH_3$) est beaucoup plus lente sur ce catalyseur que celle sur l'alcool 23 (Z = OH).

TABLEAU XVII

Micropyrolyse d'adduit 23 (Z = OH, $OCOCH_3$) sur pyrophosphate alcalin en fonction de la température.

(composition du pyrolysat en % poids obtenue par intégration du chromatogramme).

Adduit engagé	T°C	Adduit restant	P. lourds	P. légers	$\frac{4}{(n+x)}$	$\frac{24}{(E+Z)}$
23 Z = OH	300	26	45	1	14	14
	350	0	60	15	8,5	16,5
	400	0	65	25	0,4	9,6
23 $Z=OCOCH_3$	300	70	19	1	5	5
	350	50	31	10	3	6
	400	20	50	14	0,3	5,7

On remarque également la formation simultanée (50/50 à 300°C) de vinyl-norbornène et d'éthylidène-norbornène, la proportion plus importante de ce dernier à température plus élevée provenant d'une dégradation préférentielle du vinyl-norbornène. On peut effectivement contrôler que dans des

conditions de rétrogradation de l'endo vinyl-norbornène (T° = 158°C voir chapitre I), l'éthylidène-norbornène n'évolue pas.

L'activité catalytique de l'oxyde de magnésium entre 300°C et 400°C est identique à celle du pyrophosphate alcalin dans le cas de l'acétate 23 (Z = $OCOCH_3$) : faible quantité d'éthylidène norbornène, formation de produits lourds ; par contre, pour la deshydration de l'alcool 23 (Z = OH), on n'obtient que des produits lourds.

Aux vues de ces différents résultats, il apparait que l'élimination thermique catalysée ou non parait peu intéressante en vue de la fabrication d'éthylidène-norbornène.

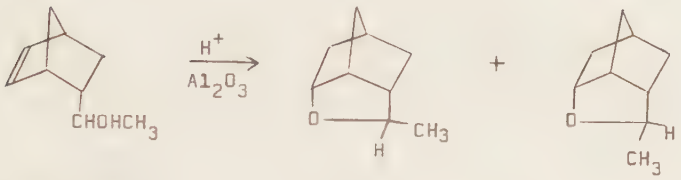
B) Réaction d'élimination en phase liquide

a) Réaction d'élimination sur les adduits 23 (Z = OH, $OCOCH_3$) en milieu acide

Nous avons utilisé la méthode de Krieger (91) qui consiste à verser un alcool ou un ester sur de l'acide phosphorique à 80% à une température de 160°C, puis à distiller immédiatement les oléfines formées. Cette méthode a été utilisée par BELIKOWA dans le cas de dérivés homologues du norbornane (90). Les alcools 23 (Z = OH) ainsi traités conduisent principalement à la formation d'eau, d'éthers cycliques 25 (a + b), d'alcools de départ qui n'ont pas réagi ainsi que d'une dizaine de produits correspondant probablement à des produits d'isomérisation de l'éthylidène-norbornène et du vinyl-norbornène.

Les éthers cycliques 25 (a + b) se forment à partir de l'isomère endo de l'alcool 23 (Z = OH) par protonation de la

double liaison ; cette réaction ne peut avoir lieu pour l'isomère exo.



23n (Z=OH) 25a 25b

Cette cyclisation se fait également par chauffage de l'alcool 23n à 180°C en présence d'alumine. Cette faculté de former des éthers cycliques en milieu acide permet donc de distinguer les isomères exo et endo ; elle constitue donc une méthode chimique de détermination de structure endo/exo d'alcool appartenant à la famille du dérivé 23 (Z = OH). Cette réaction peut donc être mise en parallèle à celle de lactonisation et d'iodolactonisation dans le cas de dérivés carboxyliques.

Le traitement phosphorique à 160°C d'un mélange endo/exo d'acétates 23 (Z = $OCOCH_3$) ne conduit pas à de meilleurs résultats, seuls des produits d'isomérisation et de l'acide acétique ont pu être mis en évidence.

Il apparait en conclusion que l'élimination en phase liquide acide ne convient pas non plus pour la préparation d'éthylidène-norbornène.

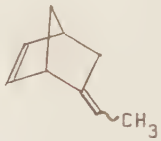
b) Réaction d'élimination sur les dérivés tosylés 23 (Z = Otos) en milieu basique

Nos premiers essais ont consisté à voir l'influence de la base sur l'orientation de l'élimination (élimination selon SAITZEV ou HOFFMANN). Nous avons utilisé le méthylate de sodium au reflux du méthanol, la potasse alcoolique au

reflux ou des bases faibles au reflux du benzène (méthode décrite par BROWN et MORITANI (92)). Nous donnons les résultats obtenus dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

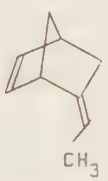
Influence de la nature de la base sur l'orientation de l'élimination de dérivés tosylés 23 (Z = Otos)

Bases	Solvant		
$NaOCH_3$	CH_3OH	75	25
KOH	C_2H_5OH	65	35
$(C_5H_5)_3N$	C_6H_6	49	51
γ -picoline	C_6H_6	43	57
pyridine	C_6H_6	35	65

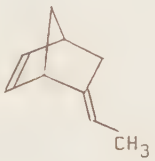
On constate que des bases fortes orientent la détosylation vers la formation prédominante de vinyl-2 norbornène-5 ; en présence de bases plus faibles, on forme des proportions plus importantes d'éthylidène-2 norbornène-5, cependant l'élimination en milieu benzénique est lente.

De meilleurs résultats sont obtenus quand on traite un mélange endo/exo de dérivés tosylés 23 (Z = Otos) par une solution pyridine /diméthylformamide au reflux de la pyridine. Après lavage acide, puis extraction à la ligroïne légère, on récupère un mélange éthylidène-norbornène/vinyl-norbornène (65/35) que l'on sépare par distillation. Le rendement molaire en éthylidène-norbornène est de 43% par rapport aux dérivés tosylés 23 (Z = Otos). L'éthylidène-norbornène obtenu est un mélange des deux isomères E et Z qui se distinguent en

chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire et en RMN (déplacement chimique différent des deux groupements méthyles).



24 Z



24 E

Les deux isomères E et Z ont été séparés par distillation par BELIKOWA (93) qui a étudié leurs spectres RMN de carbone 13 (94).

On peut améliorer le rendement global en éthylidène-norbornène en effectuant la tosylation des alcools 23 (Z = OH) et la détosylation sans isoler les intermédiaires : les alcools 23 (Z = OH) sont tosylés dans les conditions décrites par ailleurs ; après réaction, on ajoute le diméthylformamide et on porte au reflux (rendement molaire par rapport aux alcools 23 : 32%).

Compte tenu de la perte en éthylidène-norbornène au cours de l'extraction et de la distillation, ce rendement est susceptible d'être amélioré si l'on opère sur des quantités plus importantes.

Au stade laboratoire, cette préparation nouvelle d'éthylidène-norbornène via le mélange endo/exo des alcools 23 (Z = OH) parait avantageuse par rapport à la voie décrite jusqu'alors (cycloaddition cyclopentadiène/butadiène suivie de l'isomérisation) ; les adduits 23 sont préparés avec des rendements supérieurs à ceux obtenus pour les vinyl-norbornènes et l'on évite l'utilisation des catalyseurs d'isomérisation à base de métaux alcalins.

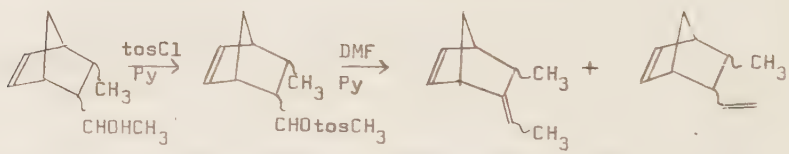
On peut donc préparer l'éthylidène-norbornène en deux étapes :

- formation du mélange endo/exo d'alcool 23 (Z = OH) par l'un des procédés cités dans la première partie de ce chapitre
- tosylation, puis détosylation des alcools 23 (Z = OH).

Nous avons alors tenté d'appliquer cette méthode de synthèse à des systèmes homologues de ces dérivés.

c) Application de la méthode de détosylation à des systèmes homologues

- Préparation d'éthylidène-2 méthyl-3 norbornène-5.



26 (n+x) 27 (n+x) 28 29

Nous avons utilisé le mélange d'alcools isomères préparé par synthèse de Diels Alder entre le cyclopentadiène et le crotonaldéhyde suivi d'une réaction de Grignard avec de l'iodure de méthyl magnésium. Il s'agit d'un mélange complexe composé de paires d'alcools diastéréoisomères comportant soit un groupement CH_3 endo et $CHOHCH_3$ exo 26x, soit un groupement CH_3 exo et $CHOHCH_3$ endo 26n (la position endo/exo est rapportée au groupement $CHOHCH_3$).

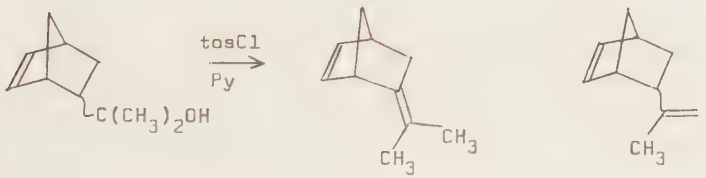
La préparation des alcools 26x a permis l'attribution des pics en chromatographie en phase gazeuse ; les diastéréoisomères 26n ou 26x sont dans les proportions 50/50.

Les oléfines 28 et 29 obtenues en une ou deux étapes (avec isolement dans ce cas des dérivés tosylés 27 (n+x)

intermédiaires) sont un mélange complexe, duquel on peut séparer relativement facilement les éthylidène-2 méthyl-3 norbornènes-5 (4 isomères possibles) et les vinyl-2 méthyl-3 norbornènes-5 (2 isomères possibles). On constate par chromatographie en phase gazeuse une proportion de 40% d'éthylidène-2 méthyl-3 norbornène-5 pour 60% de vinyl-2 méthyl-3 norbornène-5 ; la présence du groupement méthyl en 3 favorise donc l'élimination du groupement tosyle en bout de chaîne, ceci étant probablement dû à l'accessibilité moins aisée de l'atome d'hydrogène H_2 du cycle.

Par cette voie, on peut donc préparer des alkylidène-2 alkyl-3 norbornènes-5 et des vinyl-2 alkyl-3 norbornènes-5, dérivés non décrits jusqu'à présent. On peut remarquer que les vinyl-2 méthyl-3 norbornènes-5 ne sont pas accessibles par synthèse de Diels Alder directe entre le cyclopentadiène et le pentadiène 1,3.

- Préparation d'isopropylidène-2 norbornène-5



30 (n+x) 31 32 (n+x)

Nous avons utilisé un mélange endo/exo d'alcools 30 préparé soit par synthèse de Diels Alder entre le cyclopentadiène et le méthyl-2 butène-3 ol-2 (95) soit par réaction entre le mélange endo/exo d'acyl-2 norbornène-5 et l'iodure de méthyl magnésium. Il ne nous a pas été possible d'isoler le dérivé tosylé intermédiaire ; en effet, à 20°C, on ne constate aucune réaction de tosylation ; par contre au reflux du benzène, les dérivés tosylés intermédiaires ne sont pas stables et conduisent immédiatement aux oléfines 31 et 32

dans le rapport 31/32 : 23/77. Nous n'avons pu séparer ces deux oléfines par distillation. La prépondérance d'isopropényl-2 norbornène-5 est à mettre à nouveau en rapport avec l'accessibilité moins aisée de l'hydrogène H_2 du cycle.

3. CONCLUSION

Des réactions d'élimination sur les α-hydroxyéthyl-2 norbornènes-5 ou leurs dérivés acétylés n'ont pas conduit à la formation d'éthylidène-norbornène, ceci en raison de l'instabilité thermique de cette oléfine ainsi que de sa tendance à s'isomériser en milieu acide. Par contre, les réactions de cétosylation nous ont permis d'accéder avec des rendements convenables à l'éthylidène-norbornène ou à des dérivés homologues. Cette nouvelle préparation d'alkylidène-2 norbornène-5 pourrait être extrapolée encore à de nombreux autres dérivés homologues ; on peut par exemple envisager la préparation de méthylène-norbornène par cette voie (tosylation, puis détosylation de l'adduit cyclopentadiène/alcool allylique).

PARTIE EXPERIMENTALE

L'enregistrement des spectres IR a été réalisé sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 700 ; une goutte du liquide à analyser est placée entre deux lames de NaCl.

I - SYNTHESE DES ADDUITS 23 (Z = OH, $OCOCH_3$, Otos)

1) Alcools 23

- Méthode a)

Dans un autoclave chauffé à 170°C pendant 15 heures, on place 40g (0,3 mole) de dicyclopentadiène et 43g de butène-3 ol-2 (0,6 mole) en présence de 1g d'hydroquinone. Après réaction on récupère à la sortie de l'autoclave 83g de produit brut que l'on distille ; après passage de 29g de butène-3 ol-2 puis de 13g de dicyclopentadiène, on récupère 20g d'alcool 23 (Z = OH).

Rendement molaire : 25% par rapport au butène-3 ol-2.

Le rapport endo/exo est déterminé par chromatographie en phase gazeuse (colonne : longueur 3m, Ø int. 1/8", carbowax 20M/ chromosorbWHMDS 80/100, T° four 100°C, endo/exo : 86/14).

Caractéristiques du produit.

Eb_1 : 80°C

n_D^{20} : 1,4952

RMN : ($\acute{o}$ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

OH à 130

23n : H_5 à 364, H_6 à 348, H_{3n} à 28

23x : $H_5 + H_6$ à 360.

IR : OH à 3380

Analyse	$C_9H_{14}O$	C	H	O
	Calculé %	78,26	10,14	11,59
	Trouvé %	78,0	9,9	11,4

- Méthode b)

A 2,5g de magnésium placé dans 10cm3 d'éther anhydre, on ajoute 16g d'iodure de méthyle dissous dans 20cm^3 d'éther anhydre, tout en maintenant une température de 0°C. Après 1 heure de réaction, on ajoute 10g de formyl-2 norbornène-5 (mélange endo + exo avec endo/exo = 78/22) dissous dans 15cm^3 d'éther anhydre ; on laisse réagir pendant 1 heure, puis on verse le mélange obtenu sur de l'eau glacée ; après extraction à l'éther, sèchage de la phase éthérée, puis distillation, on récupère 8g d'alcools 23 (Z = OH).

Rendement 68% par rapport aux formyl-2 norbornènes-5

Les alcools exo 23 (Z = OH) ont été préparés par une réaction identique entre l'exo formyl-2 norbornènes-5 et l'iodure de méthyl magnésium.

- Méthode d)

10g d'acétates 23 (Z = $OCOCH_3$) préparés selon la méthode f) sont mélangés avec 20g de glycol contenant 4g de soude. La solution fortement agitée est chauffée à 150°C pendant 3 heures. Après lavage acide et extraction à l'éther, on récupère 7,4g d'alcools 23 (Z = OH).

Rendement : 92% par rapport aux acétates 23 (Z = $OCOCH_3$).

2) Acétates 23 (Z = $OCOCH_3$)

- Méthode c)

On porte à reflux pendant 15 heures un mélange de 7g d'alcools 23 (Z = OH), de 5,5g d'anhydride acétique et de 8g de pyridine sèchée et distillée. Après lavage acide et extraction à l'éther, sèchage, puis distillation, on récupère 6g d'acétates 23 (Z = $OCOCH_3$).

Rendement 66% par rapport aux alcools 23 (Z = OH)

Caractéristiques du produit.

$Eb_{0,1}$: 50°C

n_D^{20} : 1,4693

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

23n : H_5 à 363, H_6 à 346, H_{3n} à 32

23x : $H_5 + H_6$ à 363

IR : C = O à 1730

Analyse $C_{11}H_{16}O_2$	C	H	O
Calculé %	73,34	8,88	17,77
Trouvé %	73,5	8,7	17,7

- Méthode f)

Dans un autoclave chauffé à 170°C pendant 15 heures, on place 40g de dicyclopentadiène (0,3 mole) et 46g d'acétate de butène-3 yl-2 (0,4 mole) en présence de 1g d'hydroquinone. Après réaction, on récupère 86g de produit brut que l'on distille ; après passage de 22g d'acétate de butène-3 yl-2 et de 10g de dicyclopentadiène, on récupère 32g d'acétates 23 ($Z = OCOCH_3$).

Rendement : 45% par rapport à l'acétate de butène-3 yl-2.

Le rapport endo/exo est déterminé par chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions que pour les alcools 23 (Z = OH) ; endo/exo : 83/17.

3) Dérivés tosylés 23 (Z = Otos)

A 24,6g d'alcools 23 (Z = OH) en présence de pyridine sèche, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 36g de chlorure de tosyle dissous dans 80cm^3 de pyridine sèche. La température est maintenue à 20°C pendant 15 heures. Après

réaction, le mélange obtenu est versé sur glace puis extrait à l'éther ; après lavage acide, sèchage sur driérite de la phase éthérée, on récupère après évaporation de l'éther une huile jaune qui ne cristallise pas. Le traitement de cette huile par la ligroïne légère à -80°C conduit à un solide incolore et cristallisé ; après recristallisation dans la ligroïne légère, on récupère 28g de dérivés tosylés 23 (Z = Otos).

Rendement : 54% par rapport aux alcools 23 (Z = OH).

Caractéristiques du produit :

pF : 61°C

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

23n (Z = Otos) : H_6 à 330 et 350, H_5 à 365, H_{3n} à 38.

23x (Z = Otos) : $H_5 + H_6$ à 362.

Analyse $C_{16}H_{20}O_3S$	C	H	O	S
Calculé %	65,75	6,82	16,43	10,95
Trouvé %	65,7	6,8	16,7	11,1

II - REACTIONS D'ELIMINATION SUR LES ADDUITS 23

A) Réaction d'élimination en phase gazeuse sur les adduits 23 (Z = OH, $OCOCH_3$)

a) Pyrolyse "classique"

- Tube de pyrolyse

Le tube de pyrolyse en U, de 600mm de longueur, de 14mm de diamètre intérieur, placé dans un four vertical et rempli de 65cm^3 de billes de verre (8mm) comporte un volume résiduel de 25cm^3 ; ce volume a été déterminé par plusieurs essais en remplissant le tube d'eau.

- Gaz vecteur

Le gaz employé est de l'azote, purifié par passage sur de la driérite, puis sur du cuivre réduit, enfin sur tamis moléculaire. Le flux gazeux est règlé de façon à assurer un balayage du réacteur en 15 secondes.

- Introduction des produits

Le liquide à introduire tombe d'une ampoule prérèglée dans un tube capillaire métallique à l'entrée du four. Du fait de l'entraînement et du gradient thermique, il est progressivement vaporisé dans le tube.

- Condensation

Les produits de pyrolyse passent successivement dans deux réfrigérants à -25°C, le premier étant à double effet, le deuxième à serpentin, puis dans deux tubes en U, le premier à -80°C, le second plongé dans de l'azote liquide.

- Conditions générales

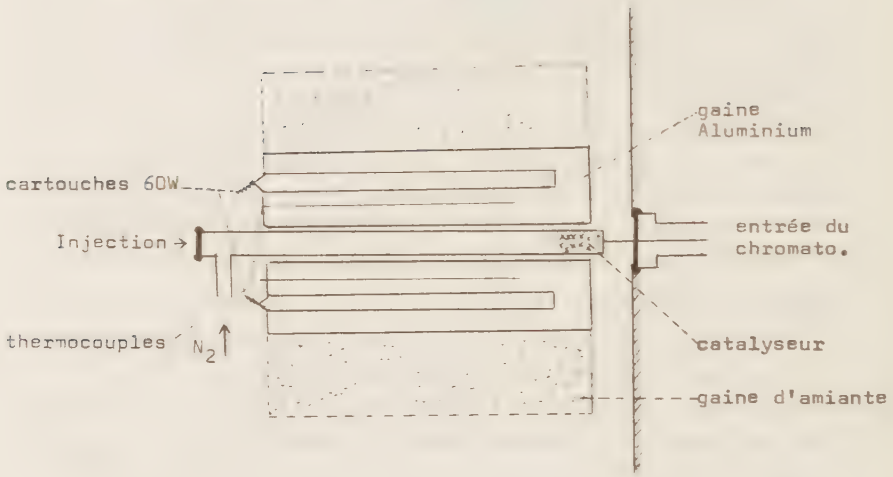
Les essais ont été faits entre 250°C et 450°C ; le temps de balayage du réacteur est maintenu à 15 secondes et la vitesse d'introduction du produit est de 0,25cm^3/mn. On analyse les pyrolysats par chromatographie en phase gazeuse (colonne : l = 3m, Ø int. 3/8", support chromosorb WHMDS 80/100, phase SE 30 à 10%, T° four 100°C). Pour chaque pyrolyse, on introduit 6g de produit ; les pyrolysats sont extraits à l'éther et lavés jusqu'à neutralisation selon le cas, puis sèchés. On constate un dégagement de butadiène au cours de cette opération.

b) Micropyrolyse

- Description de l'appareillage

Le micropyrolyseur est constitué d'un tube en acier de 8cm de longueur, de 0,3cm de diamètre intérieur terminé à une extrémité par une aiguille de seringue et à l'autre par une pastille d'injection. A l'entrée du tube est montée en dérivation une arrivée d'azote. On introduit ce tube dans une gaine en aluminium ; dans cette gaine, on a placé deux cartouches chauffantes de 60W et deux thermocouples, l'un de régulation, l'autre de contrôle. Cette gaine d'aluminium est entourée de laine de verre et de deux demi-calottes d'amiante de 5cm d'épaisseur. Le catalyseur (environ 10mg) est placé dans le réacteur entre deux couches de laine de quartz.

SCHEMA DE L'APPAREILLAGE



- Fonctionnement du micropyrolyseur

L'aiguille du micropyrolyseur est introduite directement à travers la pastille d'injection du chromatographe. Après introduction du catalyseur dans le tube, puis chauffage de la gaine d'aluminium à la température désirée, il suffit d'injecter à l'aide d'une microseringue 0,2µl de liquide à pyrolyser ; la colonne du chromatographe est remplie de carbowax 20M/chromosorb WHMDS 80/100, longueur 3m, Ø int. 1/8". La composition des pyrolysats apparait directement sur l'enregistreur. Les intégrations des pics chromatographiques sont faites à l'aide d'un planimètre.

- Catalyseurs

La quantité de catalyseurs placée dans le micropyrolyseur doit être faible (10mg environ), sinon on obtient des trainées des pics à la sortie du chromatographe. Tous les

catalyseurs, sauf l'oxyde de magnésium, ont été fournis par le Centre de Recherches de la Compagnie Française de Raffinage. Avant utilisation, ces catalyseurs sont chauffés à 400°C pendant 6 heures.

Préparation de l'oxyde de magnésium anhydre (96)

A 14g (0,113 mole) d'oxalate d'ammonium en présence de 50cm^3 d'eau et de 50cm^3 d'acide acétique glacial, on ajoute lentement 10g (0,106 mole) de chlorure de magnésium ; le mélange est porté à ébullition pendant une demi-heure ; l'oxalate de magnésium précipite lentement ; après sèchage sur P_4O_{10}, on place l'oxalate de magnésium sous courant d'hélium pendant 20 heures à 400°C ; on récupère alors de l'oxyde de magnésium anhydre.

B) Réactions d'élimination en phase liquide

a) Réaction d'élimination sur les adduits 23 (Z = OH, $OCOCH_3$) en milieu acide.

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, d'une ampoule à brome à équilibrage de pression et d'une colonne de distillation, on place 40g d'acide phosphorique à 80% que l'on chauffe à 180°C. Après avoir fait le vide (30mmHg) on ajoute goutte à goutte les alcools 23 (Z = OH) ou les acétates 23 (Z = $OCOCH_3$) ; les produits distillent immédiatement. Les distillats sont lavés, extraits à l'éther, puis sèchés, enfin analysés par chromatographie en phase gazeuse (même colonne et mêmes conditions opératoires que pour la pyrolyse).

Traitement des alcools 23 (Z = OH) par l'alumine.

10g d'alcools 23 (Z = OH, mélange endo/exo) sont placés en présence de 2g d'alumine dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à 180°C ; après 10 heures de réaction, on constate que les produits de départ ont disparu ; par distillation, on récupère 5g d'éthers cycliques 25a + 25b.

Caractéristiques des éthers cycliques 25a + 25b

Eb_{13} : 74°C

n_D^{20} : 1,4872

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

CH_3 à 66 et 70 (doublet), $\underline{H}\text{-}\underset{O}{\underset{|}{C}}\text{-}CH_3$: 235 et 240 (quadr.)

IR : C-O-C à 1140cm^{-1}

Analyse $C_9H_{14}O$	C	H	O
Calculé %	78,20	10,10	11,60
Trouvé %	78,1	10,2	11,6

b) Réaction d'élimination sur les dérivés tosylés 23 (Z = Otos).

- Influence de la nature de la base sur l'orientation de la détosylation.

Bases faibles : γ -picoline, pyridine, triéthylamine.

On mélange 6g (0,02 mole) de dérivé tosylé 23 (Z = Otos) avec 0,04 mole de base en présence de 20cm^3 de benzène ; on laisse réagir pendant 20 heures au reflux. Après réaction, extraction à l'éther et lavage acide, puis évaporation des solvants, on récupère un mélange contenant les dérivés tosylés non réagi à côté d'éthylidène-norbornène et de vinyl-norbornène. Les % respectifs sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse (colonne : l = 3m, Ø int. 1/8", carbowax 20M/chromosorb WHMDS 80/100, T° = 70°C).

Bases fortes : méthylate de sodium, potasse alcoolique.

A 20cm^3 de méthanol sec, on ajoute 1g de sodium, puis 6g de dérivés tosylés ; le mélange est porté au reflux pendant une nuit. On distille le mélange réactionnel et on récupère un mélange éthylidène-norbornène/vinyl-norbornène dont les proportions sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse. Dans ce cas, on n'observe plus la présence de dérivé tosylé.

Avec la potasse alcoolique, on opère de la même manière (solution de potasse alcoolique à 15% dans l'éthanol).

- Réaction de détosylation en présence d'un mélange pyridine/diméthylformamide.

15g de dérivé tosylé 23 (Z = Otos) sont traités par 10g de diméthylformamide en présence de 20cm^3 de pyridine au reflux pendant 5 heures. Après lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 2N et extraction à la ligroïne légère (Eb = 60-70°C), on récupère 3g d'un mélange éthylidène-norbornène/vinyl-norbornène dans les proportions 65/35. Le mélange est distillé sur une colonne à distiller équivalente à 30 plateaux théoriques (Spaltrohrkolonne) ; on récupère 1,8g d'éthylidène-norbornène.

Rendement : 43% par rapport au dérivé tosylé 23 (Z = Otos)

Caractéristiques de l'éthylidène-2 norbornène-5 (E + Z).

Eb_{70} : 74°C

n_D^{20} : 1,4851

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$).

$H_5 + H_6$ à 362, H à 316, CH_3 à 92 et 100.

Analyse	C_9H_{12}	C	H
	Calculé %	90,00	10,00
	Trouvé %	90,0	10,1

- Réaction de détosylation sans isolement du dérivé tosylé 23

12g d'α-hydroxyéthyl-2 norbornène-5 (endo + exo) sont traités par 19g de chlorure de tosyle en présence de 20cm^3 de pyridine à température ambiante. Après 15 heures de réaction, on ajoute 10g de diméthylformamide et on porte au reflux pendant 5 heures ; on opère alors comme dans la méthode décrite précédemment. On récupère 2,2g d'éthylidène-norbornène.

Rendement molaire : 32% par rapport à l'α-hydroxyéthyl-2 norbornène-5.

c) Détosylation de systèmes homologues

- Préparation d'éthylidène-2 méthyl-3 norbornène-5 28

* α-hydroxyéthyl-2 méthyl-3 norbornène-5 26 (n + x)

A 8g de magnésium en présence de 15cm^3 d'éther anhydre, on ajoute 40g d'iodure de méthyle dissous dans 50cm^3 d'éther anhydre, tout en maintenant une température de 0°C. Après 1 heure de réaction, on ajoute 20g de formyl-2 méthyl-3 norbornène-5 (mélange endo + exo avec endo/exo = 60/40 ; la position endo ou exo est donnée par rapport au groupement CHO ; ce dérivé est préparé par condensation entre le cyclopentadiène et le crotonaldéhyde (97)). On laisse réagir pendant 1 heure, puis on verse le mélange obtenu sur de l'eau glacée. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau, sèchage sur driérite puis évaporation, on récupère par distillation 14g d'α-hydroxyéthyl-2 méthyl-3 norbornène-5.

Le rendement est de 63% par rapport aux formyl-2 méthyl-3 norbornène-5.

Caractéristiques des α-hydroxyéthyl-2 méthyl-3 norbornène-5 (endo + exo) 26 (n + x)

Eb_{24} = 110°C

n_D^{20} = 1,4916

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$).
$H_5 + H_6$ massif complexe entre 358 et 374, OH à 150

IR : OH à 3425

Analyse	$C_{10}H_{16}O$	C	H	O
	Calculé %	78,94	10,52	10,52
	Trouvé %	78,8	10,6	10,5

* α-hydroxyéthyl-2 méthyl-3 norbornène-5 (exo)

L'isomère exo (la position exo est rapportée au groupement $CHOHCH_3$) est préparé par la même méthode que précédemment. L'exo formyl-2 méthyl-3 norbornène-5 est obtenu par distillation du mélange exo/endo formyl-2 méthyl-3 norbornène-5 sur colonne Fischer (Eb_{40} = 90°C).

Caractéristiques de l'exo α-hydroxyéthyl-2 méthyl-3 norbornène-5 26x

$Eb_{0,15}$ = 62°C

n_D^{20} = 1,4872

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)
H_6 à 360, H_5 à 372, OH à 150.

* Dérivé tosylé de l'α-hydroxyéthyl-2 méthyl-3 norbornène-5 27 (n + x)

A 12g d'alcools 26 (n + x), on ajoute goutte à goutte et sous agitation 25g de chlorure de tosyle dissous dans 60cm^3 de pyridine sèche ; la température est maintenue à 20°C pendant 15 heures. Après réaction, le mélange obtenu est versé sur glace, extrait à l'éther, lavé avec une solution d'acide sulfurique 2N jusqu'à neutralisation, puis séché surdriérite. Après élimination de l'éther, on récupère 13g de dérivés tosylés 27 (n + x).

Le rendement molaire est de 53% par rapport aux alcools 26 (n + x)

Caractéristiques des dérivés tosylés 27 (n + x)

pF = 63°C

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

26n : H_6 à 330 et 350 (2 doubles doublets, correspondant aux deux diastéréoisomères).

H_5 à 365 (massif)

Analyse $C_{17}H_{22}O_3S$	C	H	O	S
Calculé %	66,66	7,18	15,68	10,45
Trouvé %	66,4	7,1	15,8	10,3

Le dérivé tosylé exo 27x est préparé par la même méthode à partir de l'alcool 26x.

Caractéristiques du dérivé tosylé 27x

pF = 79°C

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

$H_5 + H_6$ à 365 (massif).

* Réaction de détosylation des adduits précédents 27 (n + x).

On traite 15g de dérivé tosylé 27 (n + x) par 10g de diméthylformamide en présence de 30cm^3 de pyridine au reflux pendant 5 heures. Après lavage acide et extraction à la ligroïne légère, on récupère 3,5g (rendement 53%) d'un mélange d'éthylidène-2 méthyl-3 norbornène-5 28 (4 isomères) et de vinyl-2 méthyl-3 norbornène-5 29 (2 isomères). Par chromatographie sur colonne capillaire, on obtient un pic pour le mélange 29 et deux pics correspondant aux isomères E et Z pour le mélange 28. Les oléfines 28 et 29 sont séparées par distillation sur colonne Fischer. On récupère en tête un distillat très enrichi en vinyl-2 méthyl-3 norbornène-5 (4 isomères), Eb_{60}=80°C, en fin de distillation, on récupère un mélange enrichi en éthylidène-2 méthyl-3 norbornène-5 (Eb_{60}= 86°C). La RMN a permis l'attribution de la structure des oléfines 28 et 29.

RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$).

Vinyl-2 méthyl-3 norbornène-5 (endo + exo)

$H_5 + H_6$ entre 340 et 370 (massif complexe).

CH_3 à 50 et 70 (doublets), H_3 à 150 (quadruplet).

Ethylidène-2 méthyl-3 norbornène-5

$H_5 + H_6$ entre 360 et 368 (massif complexe)

H à 315 (quadruplet)

CH_3 à 90 et 104 (2 doublets correspondant aux isomères E et Z).

- Préparation d'isopropylidène-2 norbornène-5.

* α,α diméthyl-2 norbornène-5 méthanol.

Condensation de Diels Alder :

Dans un autoclave chauffé à 170°C pendant 15 heures, on place 40g de dicyclopentadiène et 45g de méthyl-2 butène-3 ol-2 en présence de 1g d'hydroquinone. Après réaction, on récupère 85g de produit brut que l'on distille. Après passage de 20g de méthyl-2 butène-3 ol-2 et de 10g de dicyclopentadiène, on récupère 10g d'α,α diméthyl-2 norbornène-5 méthanol (mélange endo/exo avec endo/exo =88/12)

Rendement 12% par rapport au méthyl-2 butène-3 ol-2

Caractéristiques des alcools 30 (n+ x)

Eb_{20} = 83-84°C

n^{D}_{20} = 1,4871

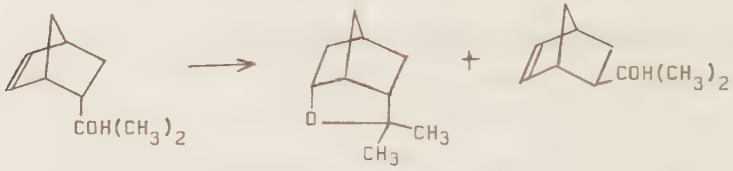
RMN : (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

CH_3 à 65 et 72, OH à 97, H_5 et H_6 entre 360 et 370.

Réaction de Grignard.

A 2,5g de magnésium, on ajoute lentement 15g d'iodure de méthyle dissous dans 20cm^3 d'éther anhydre ; après 1 heure de réaction, on verse goutte à goutte 10g d'acyl-2 norbornène-5 (endo/exo = 74/26) préparé par condensation entre le cyclopentadiène et la méthyl-vinylcétone. Après 1 heure de réaction, le mélange obtenu est versé sur de l'eau glacée, extrait à l'éther, lavé et sèché au driérite ; on récupère par distillation 9g d'α,α diméthyl-2 norbornène-5 méthanol. Le rendement est de 80% par rapport à l'aldéhyde de départ. Si le magnésium obtenu est versé sur un mélange

acide, on récupère l'alcool exo ainsi que l'éther cyclique provenant d'une cyclisation de l'isomère endo.



* Tosylation, puis détosylation de l'α,α diméthyl-2 norbornène-5 méthanol.

12g d'alcool 30 (n + x) sont traités par 25g de chlorure de tosyle en présence de 60cm^3 de pyridine et de 60cm^3 de benzène. On porte le mélange au reflux du benzène pendant 5 heures. Après réaction, on verse le mélange réactionnel sur de l'acide sulfurique 2N et on extrait à l'éther. Après élimination des solvants, on récupère par distillation 3g d'un mélange d'isopropylidène-2 norbornène-5 31 et d'isoprényl-2 norbornène-5 32 (n + x) dans les proportions 23/77. (Eb_{20} = 62-65°C).

Les deux produits ont été identifiés par leurs spectres RMN.

RMN (δ en Hertz, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$)

Isoprényl-2 norbornène-5 : voir chapitre II.

Isopropylidène-2 norbornène-5 :

$H_5 + H_6$ à 358 (faux triplet), CH_3 à 94.

CONCLUSION GENERALE

Nous résumons dans la conclusion les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

1) La synthèse univoque de vinyl-2 norbornène-5 a permis de préciser les caractéristiques analytiques et spectrales des deux isomères endo et exo qui n'étaient qu'imparfaitement connues jusqu'à présent. En RMN, la présence de groupements alcényles en endo provoque le blindage de certains protons vinyliques β. Ce dernier résultat est général à un grand nombre de norbornènes substitués en position endo.

2) La synthèse de Diels Alder permet d'accéder aux alcényl-2 norbornènes-5 ; cependant les rendements en adduits restent faibles principalement en raison des nombreuses réactions annexes qui peuvent avoir lieu. Par contre, des réactions de Diels Alder inverses avec l'hexachlorocyclopentadiène conduisent aux adduits bicyclohepténiques avec des rendements supérieurs.

3) En accord avec la règle d'Alder, on observe lors de la cycloaddition cyclopentadiène/diène la prédominance de l'isomère endo dans le mélange cinétique. Par contre, l'isomère exo est thermiquement beaucoup plus stable. Dans le cas de l'hexachlorocyclopentadiène, la cycloaddition conduit uniquement à la formation de l'isomère endo ; des forces de Van der Waals de répulsion peuvent expliquer cette orientation.

4) Nous avons ensuite envisagé la préparation d'éthylidène-2 norbornène-5 à partir des α-hydroxyéthyl-2 norbornènes-5 ou de leurs dérivés acétylés ou tosylés. Ces adduits, préparés également par synthèse de Diels Alder, sont obtenus avec des rendements supérieurs à ceux atteints dans le cas des alcényl-2 norbornènes-5. Leur stéréochimie a été étudiée par RMN et par chromatographie en phase gazeuse ; la présence de deux paires de diastéréoisomères a été mise en évidence. Dans le cas des

dérivés tosylés, la RMN permet même de distinguer les deux diastéréoisomères endo. Les réactions d'élimination sur les α-hydroxyéthyl-2 norbornènes-5 ou leurs dérivés acétylés n'ont pas conduit à la formation d'éthylidène-2 norbornène-5 ou de vinyl-2 norbornène-5 en quantités notables. En effet, ces oléfines sont thermiquement peu stables aux températures nécessaires pour l'élimination. D'autre part, elles s'isomérisent très facilement sur tous les catalyseurs à caractère acide utilisés. Par contre, l'élimination sur les dérivés tosylés permet d'atteindre avec des rendements convenables un mélange de vinyl-2 norbornène-5 et d'éthylidène-2 norbornène-5 dans lequel prédomine ce dernier. Cette méthode peut s'appliquer à des dérivés homologues, cependant l'accumulation de substituants alkyles sur le carbone α ou sur le carbone 3 du cycle oriente l'élimination dans le sens de la formation prédominante d'alcényl-2 norbornène-5.

Pour conclure, nous ne pourrions passer sous silence l'aide considérable et indispensable de la spectrométrie de RMN et de la chromatographie en phase gazeuse pour la détermination des rapports d'isomères, leurs séparations et la détermination de leur structure. Toutefois, la nature même des structures étudiées a nécessité dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, l'utilisation de colonnes capillaires, seules capables de séparer des produits très voisins. En ce qui concerne la RMN, un appareil de résonance protonique à 100 MHz ou la technique du carbone 13 nous aurait permis une meilleure distinction de ces isomères.

BIBLIOGRAPHIE

1) C. WALLACH, Ann. Chem., 1885, 227.

2) H. WOLLWEBER, Diels Alder Reaktion, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1972)

3) A. WASSERMANN, Diels Alder Reactions, Elsevier Publishing Compagny Amsterdam - London - New-York, 1965.

4) J.C. MULLER, Thèse, Strasbourg 1967.

5) HOECHST, Fr. 1.534.366, 1968.

6) HOECHST, Fr. 1.525.727, 1968.

7) HOECHST, Fr. 1.529.455, 1968.

8) E.W. LAUE, Gummi, Asbest + Kunstoffe 1971, 5, 416.

9) K. ALDER, G. STEIN, E. BUDDENBROCK, W. ECKARDT, W. FRERKS et S. SCHNEIDER, Ann. Chem., 1933, 514, 1.

10) S. BECKMANN et H. GEIGER, Chem. Ber., 1959, 92, 2411.

11) S. BECKMANN, R. SCHABER et R. BAMBERGER, Chem. Ber., 1954, 87, 997.

12) E.V. TAMELEN et M. SHAMMA, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4878.

13) C.S. RONDESTVEDT et C.D. VER NOOY, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4878.

14) G. SARTORI, N. CAMELI, M.P. LACHI, R. SUDATI, Chim. e Ind. 1965, 47, 1331.

15) P. LASZLO et P.V.R. SCHLEYER, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1171.

16) H.G. KUIVILA et C.R. WARNER, J. org. chem., 1964, 29, 2845.

17) M. GREEN et E.A.C. LUCKEN, Helv. chim. Acta, 1962, 45, 1870.

18) S.J. CRISTOL, L.K. GASTON et D.W. JOHNSON, Tetrahedron Letters, 1963, 185.

19) P. LASZLO et P.V.R. SCHLEYER, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2709.

20) K.L. WILLIAMSON, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 516.

21) E. PRETSCH, H. IMMER, C. PASCUAL, K. SCHAFFNER et W. SIMON, Helv. chim. Acta, 1967, 50, 105.

22) R.F. FRASER, Canad. J. Chem., 1962, 40, 78.

23) R.J. ABRAHAM et H.J. BERNSTEIN, Canad. J. Chem., 1961, 39, 216.

24) N.A. BELIKOWA, V.C. BEREZKIN et A.F. PLATE, Zh. obshch. Khim., 1962, 32, 2492.

25) R.V. MOEN et H.S. MAKOWSKI, Anal. Chem., 1967, 39, 1860.

26) J.C. DAVIS et T.V. VAN AUKEN, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3900.

27) J. TRANCHANT, Manuel Pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson et Cie, Paris, 1968.

28) O. DIELS et K. ALDER, Ann. Chem., 1928, 460, 119.

29) M. EVRARD, A. CLAUDOT, F. PETIT, E. DEGNY et M. BLANCHARD, Bull. Soc. chim., 1971, p. 2725.

30) G. WITTIG et U. SCHWELLKOPF, Org. Synthesis, 1960, 40, 66.

31) H.A. BRUSON, J. amer. chem. Soc., 1962, 64, 2457.

32) K. ALDER, H. BETZING et K. HEIMBACH, Ann. 1960, 638, 187.

33) A.F. PLATE et N.A. BELIKOWA, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1958, p. 1279.

34) HOECHST AG, Fr. 1.569.833, 1969.

35) WIESE, USP 3.183.249, 1965.

36) NAGASE TSUNEYUKI, Jap. 69/08.848, 1969

37) OSHIMA TERUO, Ger. 1.928.200, 1969.

38) NAGASE TSUNEYUKI, Ger. 1.804.878, 1969.

39) MONTECATINI, It. 783.360, 1967.

40) MONTECATINI, It. 793.304, 1967.

41) MONTECATINI, Fr. 1.428.661, 1966.

42) ODAWARA HIROYUKI, Jap. 69/15654, 1969.

43) HOECHST, S. African, 68/07.654, 1969.

44) H. MAKOWSKI, Ger. 1.910.566, 1969.

45) ESSO, Fr. 1.560.567, 1969.

46) N.A. BELIKOWA, U.G. BEREZKIN et A.F. PLATE, Zh. obshch. Khim. 1962, 32, 2942.

47) A.F. PLATE et N.A. BELIKOWA, Zh. obshch. Khim., 1960, 30, 3945.

48) A.F. PLATE et N.A. BELIKOWA, Zh. obshch. Khim., 1960, 30, 3953.

49) K. ALDER et W. TRIMBORN, Ann. Chem., 1950, 566, 58

50) D. CRAIG, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4889.

51) F.A.L. ANET, Tetrahedron Letters, 1962, 25, 1219.

52) A.S. ONISHENKO, Diene Synthesis, Oldbourne Press, London 1964.

53) J. VAN DEN BERGHE, Org. chem. Bull., 1964, 36, N° 4.

54) J. SAUER, Angew. Chem., 1967, 2, 76.

55) H. KWART et L. KAPLAN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3356

56) J.A. BERSON et R.D. REYNOLDS, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 6049.

57) J.E. BALDWIN et J.D. ROBERTS, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 115.

58) J.A. BERSON et W.A. MUELLER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 4940.

59) J.A. BERSON, Z. HAMLET et W.A. MUELLER, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 297.

60) H.E. UNGNADE et E.T. Mc. BEE, Chem. Rev., 1958, 58, 249.

61) C.W. ROBERTS, Chem. and Ind., 1958, 110.

62) S.H. HERZFELD, R.E. LIDOV, H. BLUESTONE, USP. 2.606.910, 1952.

63) K. ALDER, K. HEIMBACH, et R. REUBKE, Ber. 1958, 91, 1516.

64) Y. KOBUKE, T. FUENO et J. FURUKAWA, J. amer. chem. Soc. 1970, 92, 6548.

65) K.N. HOUK et L.J. LUSKUS, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 4606.

66) W.L. DILLING et R.D. KROENNIG, Tetrahedron Letters, 1968, 5179.

67) Chem. and. Ing. News, 23 janvier 1967, 15.

68) MONSANTO, USP. 3.349.198, 1968.

69) ESSO, Fr. 1.478.766., 1967.

70) DU PONT de NEMOURS, USP. 3.151.173, 1964.

71) MITSUI Pet. Ind., Ger. 2.039.909.

72) UNIROYAL, Neth. Appl. 70.11808, 1972.

73) UNIROYAL, Ger. 039.401, 1971.

74) GOODRICH, USP. 3.594.433, 1971.

75) GOODRICH, USP. 3.538.171, 1970.

76) GOODRICH, USP. 3.535.395, 1969.

77) GOODRICH, Ger. 2.016.129, 1970.

78) GOODRICH, Neth. Appl. 68.03898, 1968.

79) GOODRICH, Fr. 1.556.198, 1969.

80) SCHNEIDER W., Fr. 1.556.199, 1969.

81) UNION CARBIDE, Fr. 1.569.488, 1969.

82) UNION CARBIDE, USP. 3.586.726, 1971.

83) HOECHST, Neth. Appl. 67.11209, 1968.

84) HOECHST, Ger. 1.568.564, 1970.

85) HITACHI CHEMICAL Co, Neth. Appl. 70.06326, 1970.

86) SUMITOMO CHEMICAL Co., Ger. 2.132.997, 1972.

87) NAGASE T., SUZUKAMO Go, FUKEO M., NISHIO K., Ger. 2.132.997, 1972.

88) NIPPON OIL COMPAGNY, Fr. 2.110.968, 1971.

89) F. KASPER, H.G. MUELLER, J. Prakt. Chem., 1966, 34, 283.

90) N.A. BELIKOWA, A.F. PLATE, Kh. VIDENKHEFT, Kh. E. STERIN, A.A. BOBYLEVA et R.S. YAGMINAS, J. gen. Chem., 1968, 409.

91) H. KRIEGER, Suomen Khemistilehti, 1965, 38, 260.

92) H.C. BROWN, I. MORITANI et Y. OKAMOTO, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2193.

93) E.A. GVOZDEVA, N.A. BELIKOWA, A.F. PLATE et A.I. SHATENSTEIN, Dokl, Akad. Nauk S.S.S.R., 1969, 189, 1009.

94) E. LIPPMA, T. PEHK, J. PAARSIVIRTA, N.A. BELIKOWA et A.F. PLATE, Organic Magnetic Resonance, 1970, 2, 581.

95) SUMITOMO Chem. Co, Ger. 1.804.878, 1969.

96) STAMICARBON, Fr. 2.116.096, 1972.

97) E. DEGNY, F. PETIT, M. EVRARD et M. BLANCHARD, Bull. Soc. chim., 1972, 4770.

-=-=-=-=-=-=-=-

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION		1
CHAPITRE I.	: Synthèse univoque de vinyl-2 norbornène-5. Etude structurale par résonance magnétique nucléaire.	4
	1. Généralités	5
	2. Résonance magnétique nucléaire de systèmes norbornéniques	6
	3. Préparation de vinyl-2 norbornène-5 endo ou exo par la synthèse de Wittig	9
	4. Etude des spectres RMN des endo et exo vinyl-2 norbornène-5	9
	5. Conclusion	15
	Partie expérimentale	16
CHAPITRE II.	: Synthèse diénique d'alcényl-2 norbornène-5	21
	1. Cycloaddition de diènes conjugués sur le cyclopentadiène	22
	2. Structure des adduits norborné-niques	26
	3. Autres cycloadditions	33
	4. Conclusion	40
	Partie expérimentale	43

		Pages
CHAPITRE III. :	Alkylidène-2 norbornène-5	49
	1. Synthèse et structure des adduits de départ	53
	2. Réaction d'élimination sur ces adduits	58
	A. Réaction d'élimination en phase gazeuse	59
	B. Réaction d'élimination en phase liquide	64
	Partie expérimentale.	71
CONCLUSION GENERALE		85
BIBLIOGRAPHIE		87

n° d'ordre : 40

Vu le président du jury

Mulhouse, le 26 Janvier 1974

J. STREITH

Vu et permis d'imprimer

Mulhouse, le 31 Janvier 1974

Le président du C.U.H.R.

P. TAGLANG